

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158638

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 9 K 11/02
11/06

C 0 9 K 11/02
11/06

A
Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-325557

(22) 出願日 平成8年(1996)12月5日

(71) 出願人 000183646
出光興産株式会社
東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(71) 出願人 000231464
日本真空技術株式会社
神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(72) 発明者 東海林 弘
千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 高橋 夏木
神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 日本真空
技術株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 アルミニウム等の難蒸着成分とアルカリ金属やアルカリ土類金属等の低仕事関数金属とを含有する陰極を備えた有機EL素子を抵抗加熱方式または誘導加熱蒸着法によって連続作製することは困難であり、陰極を電子ビーム蒸着法またはスパッタリング法によって連続作製することは可能になるが有機EL素子の発光特性が低下する。

【解決手段】 基板と、導電膜からなる陽極と、有機発光材料を含有する発光層を備えた単層または多層構造の有機物層と、難蒸着成分を含有する金属膜からなる陰極とを有し、基板上に陽極が形成され、陽極上に有機物層が形成され、有機物層上に陰極が形成された有機EL素子を製造する際に、陰極成分のうちの少なくとも難蒸着成分について蒸着材料に加速電子を照射したとき蒸着材料から特性X線が実質的に放射されないよう加速電圧を制御した電子ビームによって蒸着させて陰極を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、導電膜からなる陽極と、有機発光材料を含有している発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層と、難蒸着成分を含有している金属膜からなる陰極とを有し、前記基板上に前記陽極が形成され、この陽極上に前記有機物層が形成され、この有機物層上に前記陰極が形成されている有機EL素子を製造するにあたり、

前記陰極の成分のうちの少なくとも難蒸着成分については、この難蒸着成分用の蒸着材料に加速した電子を照射したときに該蒸着材料から特性X線が実質的に放射されないように電子の加速電圧を制御した電子ビーム蒸着法によって蒸着させて、前記陰極を形成することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【請求項2】 陰極として、難蒸着成分とアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属とからなる多成分の金属膜を形成する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 難蒸着成分以外の陰極成分については抵抗加熱方式の真空蒸着法によって蒸着させる、請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項4】 電子ビーム蒸着法が中空陰極放電加熱方式のものである、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス（以下、「エレクトロルミネッセンス」を「EL」と略記する。）素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、一般に、透明導電膜からなる陽極と、有機発光材料を含有している発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層と、陰極とがこの順で、または、これとは逆の順で、基板上に順次積層された構造をなしている。前記の有機物層が単層構造である場合には、当該有機物層は前記の発光層からなり、前記の有機物層が多層構造である場合には、当該有機物層は陽極側から順に正孔注入層－発光層、発光層－電子注入層、または正孔注入層－発光層－電子注入層等の層構成をなしている。

【0003】上記の構造をなしている有機EL素子では、陽極から直接または正孔注入層を介して発光層に注入された正孔と陰極から直接または電子注入層を介して発光層に注入された電子とが再結合することによって発光を生じる。このような発光機構に基づく有機EL素子の発光効率や寿命を向上させるための手段の1つとして、陰極材料の選択や改良等が検討されている。

【0004】具体的には、仕事関数が概ね4.0eVより小さいアルカリ金属やアルカリ土類金属等（以下、これらの金属を「低仕事関数金属」という。）を陰極材料として用いることによって陰極の電子注入性を向上さ

せ、かつ、当該陰極中にアルミニウム（Al）、金（Au）、銀（Ag）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、鉛（Sn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、パラジウム（Pd）等、より仕事関数の大きい導電性金属（以下、これらの金属を「安定化金属」という。）を含有させることによってその安定化を図ることが検討されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】有機EL素子の陰極を形成するにあたっては、抵抗加熱方式の真空蒸着法、高周波誘導加熱方式の真空蒸着法、電子ビーム蒸着法またはスパッタリング法が適用されているが、低仕事関数金属と安定化金属とを含有している上記の陰極をこれらの方法によって形成した場合、当該陰極の組成によっては以下のような難点が生じる。

【0006】すなわち、抵抗加熱方式の真空蒸着法では、タングステン（W）、タンタル（Ta）、モリブデン（Mo）等の高融点金属からなるフィラメント状、ボート状、バスケット状等の抵抗加熱体を備えた蒸発源を用い、前記の抵抗加熱体を通電加熱することによって蒸着材料を蒸発させるわけであるが、上述した安定化金属の中には前記の抵抗加熱体と反応して当該抵抗加熱体の耐久性を大きく低下させ、その結果として連続製膜が困難になるもの（例えばAl、Au、Fe、V、Pd等）が含まれている（以下、これらの金属を「難蒸着成分」という。）。

【0007】また、高周波誘導加熱方式の真空蒸着法では蒸着材料をルツボに入れ、ルツボごと加熱することによって蒸着材料を蒸発させるわけであるが、当該高周波誘導加熱方式の真空蒸着法によって低仕事関数金属と安定化金属とを含有している陰極を形成する場合においても、前記の安定化金属の中には上記の難蒸着成分に相当するもの（例えばAl、Au、Fe、V、Pd等）が含まれている（以下、これらの金属についても「難蒸着成分」という。）。

【0008】これに対し、工業的に一般に使用されている高電圧・高出力あるいは低電圧・高電流（いずれも、4～10kV程度以上、2A程度以上）の電子銃を使用した電子ビーム蒸着法や、スパッタリング法によれば、上記の難蒸着成分についても高純度の下に連続製膜することが可能である。

【0009】しかしながら、低仕事関数金属と安定化金属とを含有している陰極を上記の電子ビーム蒸着法やスパッタリング法によって前記の有機物層上、すなわち、有機発光材料を含有している発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層上に形成した場合、得られる有機EL素子の発光特性が抵抗加熱方式または高周波誘導加熱方式の真空蒸着法によって同一組成の陰極を前記の有機物層上に形成した有機EL素子に比べて大きく劣

【0010】本発明の目的は、発光特性に優れた有機EL素子を連続して作製することが可能な有機ELの製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、低仕事関数金属と安定化金属とを含有している陰極を従来の電子ビーム蒸着法によって前記の有機物層上に形成した場合に有機EL素子の発光特性が低下する原因について鋭意探求した結果、電子ビーム蒸着法では高電圧で加速された電子が蒸着材料に衝突したときに二次電子線、X線等の放射線が発生し、これらの放射線によって前記の有機物層に含まれている有機発光材料の蛍光性が消失ないしは低下するとの結論に達した。

【0012】また、低仕事関数金属と安定化金属とを含有している陰極をスパッタリング法によって前記の有機物層上に形成した場合に有機EL素子の発光特性が低下する原因についても鋭意探求した結果、スパッタリング法ではプラズマダメージによって、具体的には高速電子線、中性あるいはイオン化した高エネルギー原子、特に有機化合物と相互反応しやすい紫外線によって、前記の有機物層に含まれている有機発光材料の蛍光性が消失ないしは低下するとの結論に達した。

【0013】本発明はこれらの知見に基づいてなされたものであり、上記の目的を達成する本発明の有機EL素子の製造方法は、基板と、導電膜からなる陽極と、有機発光材料を含有している発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層と、難蒸着成分を含有している金属膜からなる陰極とを有し、前記基板上に前記陽極が形成され、この陽極上に前記有機物層が形成され、この有機物層上に前記陰極が形成されている有機EL素子を製造するにあたり、前記陰極の成分のうちの少なくとも難蒸着成分については、この難蒸着成分用の蒸着材料に加速した電子を照射したときに該蒸着材料から特性X線が実質的に放射されないように電子の加速電圧を制御した電子ビーム蒸着法によって蒸着させて、前記陰極を形成することを特徴とするものである。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の有機EL素子の製造方法は、上述したように、有機発光材料を含有している発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層上に難蒸着成分を含有している金属膜からなる陰極を特定の方法によって形成する点に最大の特徴があるので、まずこの陰極の組成および電気的特性ならびにその形成方法について説明する。

【0015】本発明の方法において前記の有機物層上に形成する陰極は、1種類の難蒸着成分のみからなる単成分の金属膜であってもよいし、2種以上の難蒸着成分を含有している多成分の金属膜であってもよいし、1種または2種以上の難蒸着成分と1種または2種以上の低仕

事関数金属とを含有している多成分の金属膜であってもよい。したがって、本発明でいう「難蒸着成分を含有している金属膜からなる陰極」には、単成分の金属膜からなるものと多成分の金属膜からなるものとが包含されるものとする。

【0016】難蒸着成分の具体例としては、前述したように、Al, Au, Fe, V, Pd等が挙げられる。一方、低仕事関数金属の具体例としては、リチウム(Li)、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs) (以上、アルカリ金属)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、マグネシウム(Mg) (以上、アルカリ土類金属)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)、ネオジウム(Nd)およびツリウム(Tm)等の希土類金属、ならびにインジウム等が挙げられる。

【0017】陰極の組成は、目的とする有機EL素子に求められる特性等に応じて適宜選択可能であるが、できるだけ電子注入性に優れた陰極を得るうえからは、難蒸着成分としてAl, Au, Fe, VまたはPdを含有し、低仕事関数金属として上記のアルカリ金属および/または仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属(Ca, Sr, Ba)を含有している多成分のものが特に好ましい。このときのアルカリ金属とアルカリ土類金属との総量(一方の含有量が0である場合を含む。以下同じ。)は概ね0.01~10wt%の範囲内で適宜選択可能である。

【0018】電力変換効率がよく、素子寿命が長く、均一発光性に優れ、かつ、連続定電流駆動時の電圧上昇が小さいものを容易に得るうえからは、次の組成の陰極を形成することが好ましい。すなわち、難蒸着成分であるAl, Au, Fe, VまたはPdと上記のアルカリ金属および/または仕事関数2.9eV以下のアルカリ土類金属とからなり、アルカリ金属とアルカリ土類金属との総量が0.5~5at%である陰極を形成することが好ましい。アルカリ金属と前記のアルカリ土類金属(仕事関数2.9eV以下のもの)との総量が0.5at%未満では、電子注入性を担う低仕事関数金属(アルカリ金属およびアルカリ土類金属)の含有量が少なすぎて電子注入性が不十分になりやすく、また、陰極組成の再現性ひいては素子性能の再現性が低下しやすくなる。一方、アルカリ金属と前記のアルカリ土類金属(仕事関数2.9eV以下のもの)との総量が5at%を超えると、活性な金属であるこれらのアルカリ金属およびアルカリ土類金属が多すぎて素子の耐酸化性が低下しやすくなると共に、無発光点が増える等、発光の均一性が低下しやすくなる。

【0019】上記の陰極は、有機EL素子の陰極として機能し得るもの、すなわち、シート抵抗が数百Ω/□以下のものであればよい。また、当該陰極の膜厚は、その比抵抗に応じて概ね10nm~1μmの範囲内で適宜選

択可能であるが、概ね 5 0 ~ 2 0 0 n m とすることが好ましい。

【0 0 2 0】以上説明した陰極を形成するにあたっては、前述したように、難蒸着成分については、この難蒸着成分用の蒸着材料に加速した電子を照射したときに該蒸着材料から特性 X 線が実質的に放射されないように電子の加速電圧を制御した電子ビーム蒸着法によって蒸着させる（複数種の難蒸着成分を蒸着させる場合にはそれぞれ別個の蒸発源を用いる。以下同じ。）。

【0 0 2 1】ここで、蒸着材料に加速した電子を照射したときに当該蒸着材料から特性 X 線が実質的に放射されない電子の加速電圧は蒸着材料の種類に応じて異なり、蒸着材料が A l の場合には概ね 2 k V 以下、A u、F e、V、および P d の場合にはそれぞれ概ね 1 k V 以下である。

【0 0 2 2】多成分の金属膜からなる所望組成の陰極を一元的蒸着法によって形成することは困難である。したがって、当該多成分の金属膜からなる陰極を形成しようとする場合には、難蒸着成分については加速電圧を上記のように制御した電子ビーム蒸着法によって蒸着させ、低仕事関数金属については難蒸着成分とは別個に、難蒸着成分と同様にして加速電圧を制御した電子ビーム蒸着法によって蒸着させるか（複数種の低仕事関数金属を蒸着させる場合にはそれぞれ別個の蒸発源を用いる。以下同じ。）または、難蒸着成分とは別に抵抗加熱方式もしくは高周波誘導加熱方式の真空蒸着法によって蒸着させることが好ましい。

【0 0 2 3】多成分の陰極は、各成分を実質的に同時に（ある成分について濃度勾配を設けるために、当該成分の蒸着を一時的に行わない場合を含む。）所望箇所に蒸着させることにより形成することができるので、当該多成分の陰極を形成する際には、その成分の種類数に応じた数の蒸発源を備えた蒸着装置を用いることが好ましい。

【0 0 2 4】ここで、電子ビーム蒸着法における加速電圧を「蒸着材料に加速した電子を照射したときに当該蒸着材料から特性 X 線が実質的に放射されない」ように制御する理由は、蒸着材料に加速した電子を照射したときに当該蒸着材料から特性 X 線が放射されると、得られる有機 E L 素子の発光特性が低下するからである。この発光特性の低下の原因は、陰極の下地である有機物層中の有機発光材料の蛍光性が前記の特性 X 線によって消失ないしは低下するからであると推察される。したがって、前記の有機物層上に陰極を形成するにあたっては、難蒸着成分に限らず他の陰極成分についても、蒸着材料に加速した電子を照射したときに当該蒸着材料から特性 X 線が放射されるような電子ビーム蒸着法によって蒸着させることは好ましくない。

【0 0 2 5】電子ビーム蒸着法は、加速電圧を上記のように制御することがでるものであればよく、本発明でい

う電子ビーム蒸着法には、ピアスガンタイプ、小型磁界偏向形、2 7 0 ° 偏向形等の低電圧・大電流電子銃を用いる通常の電子ビーム蒸着法その他、中空陰極放電加熱方式のもの（以下「H C D 法」と略記する。）も含まれるものとする。

【0 0 2 6】加速電圧を上記のように制御した電子ビーム蒸着法によって陰極成分を蒸着させるにあたっては、加速された電子が蒸着材料に衝突したときに二次電子線、X 線等の放射線が生じるのを抑えるうえから、加速電圧をできるだけ低くした方が好ましい。一方、製膜速度を高めるうえからは、加速電圧を高くした方が好ましい。

【0 0 2 7】電子ビーム蒸着法として上記通常の電子ビーム蒸着法を適用する場合、加速電圧を概ね 0 . 5 k V 以上、前記の特性 X 線が実質的に放射されない値以下として、ビーム電流を 0 . 1 ~ 4 A 程度とすることが好ましく、ビーム電流については 0 . 1 ~ 2 A 程度とすることがより好ましい。また、電子ビーム蒸着法として上記の H C D 法を適用する場合、加速電圧を数十 k V 以上、前記の特性 X 線が実質的に放射されない値以下として、中空陰極放電電流を数十 ~ 3 0 0 A 程度とすることが好ましく、中空陰極放電電流については数十 ~ 2 0 0 A 程度とすることがより好ましい。蒸着条件は蒸着材料の加熱方式や蒸着成分の種類等に応じて異なるので一概に規定することはできないが、H C D 法による A l の蒸着は例えば以下のようにして行うことができる。

【0 0 2 8】まず、真空槽内を $1 . 3 \times 1 0^{-4}$ P a 以下まで、好ましくは $1 0^{-5}$ P a 台の前半まで排気する。次に、熱中空陰極電子銃の一構成部材である中空陰極を介してアルゴン（A r）ガス等の放電気体を真空槽内に導入し、真空槽内の圧力を $1 \times 1 0^{-6} \sim 1 \times 1 0^{-2}$ P a 程度にする。次いで、前記の中空陰極と陽極（ルツボや水冷銅ハース等）との間に直流電圧（数百 V）をかけて、中空陰極と陽極との間にグロー放電を起こす。この後、中空陰極－陽極間の電流値が 1 5 A 程度に達したら放電気体の導入量を減少させ、系内の圧力を $1 \times 1 0^{-2}$ P a 程度にしてホローカソード放電を形成させ、このホローカソード放電によって蒸着材料を加熱・蒸発させる。蒸着速度は概ね 0 . 1 ~ 1 0 n m / 秒とすることが好ましく、0 . 3 ~ 5 n m / 秒とすることがより好ましく、0 . 5 ~ 1 n m / 秒とすることがさらに好ましい。また、基板と蒸発源との距離は概ね 1 5 ~ 5 0 c m とすることが好ましい。なお、中空陰極内のプラズマ密度を上げるために、1 0 0 ガウス程度の磁界をホローカソード放電が起きている中空陰極および陽極付近にかけてもよい。前記の磁界をかけること等によって、より高真空中でホローカソード放電を行わせることが可能になる。

【0 0 2 9】本発明の方法においては、難蒸着成分を含有している陰極を形成するにあたって少なくとも前記の難蒸着成分については電子ビーム蒸着法によって蒸着さ

せるので、純度の高い陰極の連続製膜ひいては有機EL素子の連続作製が可能になる。そして、加速電圧を上記のように制御した電子ビーム蒸着法によれば、陰極の下地である前記の有機物層に含まれている有機発光材料の蛍光性が陰極形成時に消失ないしは低下することを抑制することが可能になるので、発光特性に優れた有機EL素子を得ることが可能になる。また、難蒸着成分以外の成分をも含有している陰極を形成する場合においても、当該難蒸着成分以外の陰極成分についても加速電圧を上記のように制御した電子ビーム蒸着法によって蒸着させるか、または、抵抗加熱方式もしくは高周波誘導加熱方式の真空蒸着法によって蒸着させることにより、陰極の下地である前記の有機物層に含まれている有機発光材料の蛍光性が陰極形成時に消失ないしは低下することを抑制することが可能になるので、発光特性に優れた有機EL素子を得ることが可能になる。

【0030】本発明の方法では、上述のようにして陰極を形成する以外は従来と同様にして有機EL素子を製造する。有機EL素子の層構成には種々のものがあるが、本発明の方法は、有機発光材料を含有している発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層上に陰極が形成されている種々の層構成の有機EL素子の製造に適用することができる。有機発光材料を含有している発光層を備えた単層構造または多層構造の有機物層上に陰極を形成するタイプの有機EL素子においては一般に基板上に各層が形成されており、当該有機EL素子の層構成の具体例としては、例えば、前記の基板上の積層順が下記(1)～(4)のものが挙げられる。

【0031】(1) 陽極／発光層／陰極

(2) 陽極／正孔注入層／発光層／陰極

(3) 陽極／発光層／電子注入層／陰極

(4) 陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極

【0032】上記(1)のタイプの有機EL素子では発光層が本発明でいう単層構造の有機物層に相当し、上記(2)のタイプの有機EL素子では正孔注入層および発光層が本発明でいう多層構造の有機物層に相当し、上記(3)のタイプの有機EL素子では発光層および電子注入層が本発明でいう多層構造の有機物層に相当し、上記(4)のタイプの有機EL素子では正孔注入層、発光層および電子注入層が本発明でいう多層構造の有機物層に相当する。以下、各層の材料および形成方法について詳細に説明する。

【0033】(A) 基板

基板側を光取り出し面とする場合には、当該基板として透明基板を用いる。この透明基板は、発光層からの発光(EL光)に対して高い透過性(概ね80%以上)を与える物質からなっていればよく、その具体例としてはアルカリガラス、無アルカリガラス等の透明ガラスや、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフッ

化ビニル、ポリアクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、非晶質ポリオレフィン、フッ素系樹脂等の透明樹脂、または石英等からなる板状物やシート状物、あるいはフィルム状物が挙げられる。どのような透明基板を用いるかは、目的とする有機EL素子の用途等に応じて適宜選択可能である。一方、基板側を光取り出し面としない場合、例えば側面発光型の有機EL素子を得る場合には、上述した透明基板以外のものについても基板として利用することができる。この場合の基板は無機物であっても有機物であってもよい。

【0034】(B) 陽極

陽極の材料としては、仕事関数の大きい(例えば4 eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物が好ましく用いられる。具体例としてはAu等の金属、CuI、ITO、錫酸化物、亜鉛酸化物、In-Zn-O系非晶質酸化物膜等の導電性透明材料が挙げられる。陽極は、真空蒸着法やスパッタ法等の方法で上記の材料からなる導電膜を形成することにより得られる。発光層からの発光(EL光)を上記の基板側から取り出す場合、陽極における前記EL光の透過率は10%以上であることが好ましい。また、陽極のシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましい。陽極の膜厚は材料にもよるが、通常10 nm～1 μm、好ましくは10～200 nmの範囲で選択される。

【0035】(C) 発光層

発光層は、通常1種または複数種の有機発光材料によって形成されるが、有機発光材料と後述する正孔注入材料および/または電子注入材料との混合物や、当該混合物もしくは有機発光材料を分散させた高分子材料等によって形成される場合もある。

【0036】発光層の材料として使用する有機発光材料は、(a) 電荷の注入機能、すなわち、電界印加時に陽極あるいは正孔注入層から正孔を注入することができ、陰極あるいは電子注入層から電子を注入することができる機能、(b) 輸送機能、すなわち、注入された正孔および電子を電界の力で移動させる機能、および(c) 発光機能、すなわち、電子と正孔の再結合の場を提供し、これらを発光につなげる機能、の3つの機能を併せもつものであればよいが、上記(a)～(c)の各機能それぞれについて十分な性能を併せもつことは必ずしも必要ではなく、例えば正孔の注入輸送性が電子の注入輸送性よりも大きく優れているものの中にも有機発光材料として好適なものがある。

【0037】上記の有機発光材料としては、例えばベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾオキサゾール系等の蛍光増白剤や、スチリルベンゼン系化合物等を用いることができる。

【0038】上記の蛍光増白剤の具体例としては、ベンゾオキサゾール系では2, 5-ビス(5, 7-ジ-*tert*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1, 3, 4-チ

アジアゾール、4, 4'-ビス (5, 7-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル) スチルベン、4, 4'-ビス [5, 7-ジ- (2-メチル-2-ブチル) -2-ベンゾオキサゾリル] スチルベン、2, 5-ビス (5, 7-ジ-*t*-ペンチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフエン、2, 5-ビス [5- α , α -ジメチルベンジル-2-ベンゾオキサゾリル] チオフエン、2, 5-ビス [5, 7-ジ- (2-メチル-2-ブチル) -2-ベンゾオキサゾリル] -3, 4-ジフェニルチオフエン、2, 5-ビス (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) チオフエン、4, 4'-ビス (2-ベンゾオキサゾリル) ビフェニル、5-メチル-2- [2- [4- (5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル) フェニル] ビニル] ベンゾオキサゾール、2- [2- (4-クロロフェニル) ビニル] ナフト [1, 2-*d*] オキサゾール等が挙げられ、ベンゾチアゾール系では2, 2'- (p-フェニレンジビニレン) -ビスベンゾチアゾール等が挙げられ、ベンゾイミダゾール系では2- [2- [4- (2-ベンゾイミダゾリル) フェニル] ビニル] ベンゾイミダゾール、2- [2- (4-カルボキシフェニル) ビニル] ベンゾイミダゾール等が挙げられる。さらに、他の有用な化合物は、ケミストリー・オブ・シンセティック・ダイズ (1971), 第628~637頁および第6*

(R-Q)₂-Al-O-L

(式中、Lはフェニル部分を含んでなる炭素数6~24の炭化水素を表し、O-Lはフェノラート配位子を表し、Qは置換8-キノリノラート配位子を表し、Rはアルミニウム原子に置換8-キノリノラート配位子が2個を上回って結合するのを立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す。)

で表される化合物等も、有機発光材料として用いることができる。

【0041】ここで、上記芳香族ジメチリデン系化合物の具体例としては、1, 4-フェニレンジメチリデン、4, 4'-フェニレンジメチリデン、2, 5-キシリレンジメチリデン、2, 6-ナフチレンジメチリデン、1, 4-ビフェニレンジメチリデン、1, 4-p-テレフェニレンジメチリデン、4, 4'-ビス (2, 2-ジ-*t*-ブチルフェニルビニル) ビフェニル、4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニル等、およびこれらの誘導体が挙げられる。また、上記一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) (p-フェニルフェノラート) アルミニウム (III)、ビス (2-メチル-8-キノリノラート) (1-ナフトラート) アルミニウム (III) 等が挙げられる。

【0042】その他、上述した有機発光材料をホストとし、当該ホストに青色から緑色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系あるいは前記ホストと同様の蛍光色素をドーブした化合物も、有機発光材料として好適である。有機発光材料として前記の化合物を用いた場合には、青

*40頁に列挙されている。

【0039】また、上記のスチリルベンゼン系化合物の具体例としては、1, 4-ビス (2-メチルスチリル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-メチルスチリル) ベンゼン、1, 4-ビス (4-メチルスチリル) ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス (2-エチルスチリル) ベンゼン、1, 4-ビス (3-エチルスチリル) ベンゼン、1, 4-ビス (2-メチルスチリル) -2-メチルベンゼン、1, 4-ビス (2-メチルスチリル) -2-エチルベンゼン等が挙げられる。

【0040】さらに、上述した蛍光増白剤およびスチリルベンゼン系化合物以外にも、例えば12-フタロペリノン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ブタジエン、1, 1, 4, 4-テトラフェニル-1, 3-ブタジエン、ナフタルイミド誘導体、ペリレン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ピラジリン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、スチリルアミン誘導体、クマリン系化合物、国際公開公報WO 90/13148やAppl. Phys. Lett., vol 58, 18, P1982 (1991) に記載されているような高分子化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、下記一般式 (I)

【化1】

... (I)

色から緑色の発光 (発光色はドーパントの種類によって異なる。) を高効率で得ることができる。前記化合物の材料であるホストの具体例としては、ジスチリルアリーレン骨格の有機発光材料 (特に好ましくは例えば4, 4'-ビス (2, 2-ジフェニルビニル) ビフェニル) が挙げられ、前記化合物の材料であるドーパントの具体例としては、ジフェニルアミノビニルアリーレン (特に好ましくは例えばN, N-ジフェニルアミノビフェニルベンゼン) や4, 4'-ビス [2- [4- (N, N-ジ-*p*-トリル) フェニル] ビニル] ビフェニル) が挙げられる。

【0043】上述した有機発光材料を用いて発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができるが、スパッタリング法以外の方法を適用することが好ましい。また、発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜 (分子累積膜) とは凝集構造、高次構造の相違

や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。さらには、樹脂等の結着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても発光層を形成することができる。このようにして形成される発光層の膜厚については特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、通常5nm～5μmの範囲が好ましい。

【0044】(D) 正孔注入層

必要に応じて設けられる正孔注入層の材料（以下「正孔注入材料」という。）は、正孔の注入性あるいは電子の障壁性を有しているものであればよく、例えば、従来より電子感光体の正孔注入材料として用いられているものを適宜選択して用いることができ、正孔の移動度が $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ （電界強度 $10^4 \sim 10^5 \text{ V/cm}$ ）以上であるものが好ましい。正孔注入材料は、有機物および無機物のどちらでもよい。

【0045】具体例としては、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ポリアリールアルカン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラズロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリールアミン誘導体、アミノ置換カルコン誘導体、オキサゾール誘導体、スチリルアントラセン誘導体、フルオレノン誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン、アニリン系共重合体、導電性高分子オリゴマー（特にチオフェンオリゴマー）、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、有機発光材料として示した前述の芳香族ジメチリジン系化合物、p型-Siやp型-SiC等の無機半導体等を挙げることができる。

【0046】正孔注入材料としては、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物またはスチリルアミン化合物を用いることが好ましく、特に芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

【0047】上記ポルフィリン化合物の具体例としては、ポルフィン、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅(II)、1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)、5, 10, 15, 20-テトラキス（ペンタフルオロフェニル）-21H, 23H-ポルフィン、シリコンフタロシアニンオキシド、アルミニウムフタロシアニンクロリド、フタロシアニン（無金属）、ジリチウムフタロシアニン、銅テトラメチルフタロシアニン、銅フタロシアニン、クロムフタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、鉛フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド、マグネシウムフタロシアニン、銅オクタメチルフタロシアニン等が挙げられる。

【0048】また、前記芳香族第三級アミン化合物およびスチリルアミン化合物の具体例としては、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-

メチルフェニル）- [1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン、2, 2-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ-*p*-トリル-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 1-ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）-4-フェニルシクロヘキサン、ビス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）フェニルメタン、ビス（4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル）フェニルメタン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ（4-メトキシフェニル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル、N, N, N-トリ（*p*-トリル）アミン、4-（ジ-*p*-トリルアミノ）-4'-[4（ジ-*p*-トリルアミノ）スチリル]スチルベン、4-N, N-ジフェニルアミノ-（2-ジフェニルビニル）ベンゼン、3-メトキシ-4'-N, N-ジフェニルアミノスチルベン、N-フェニルカルバゾール、4, 4'-ビス[N-（1-ナフチル）-N-フェニルアミノ]ビフェニルのように2個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、トリフェニルアミンユニットが3つスターバースト型に連結された4, 4', 4''-トリス[N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン等が挙げられる。

【0049】正孔注入層は、上述した正孔注入材料を、例えば真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。正孔注入層の膜厚は特に制限されないが、通常は5nm～5μmである。この正孔注入層は、正孔注入材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0050】(E) 電子注入層

必要に応じて設けられる電子注入層の材料（以下「電子注入材料」という。）は、陰極から注入された電子を発光層に伝達する機能を有しているものであればよい。一般には、電子親和力が有機発光材料の電子親和力に比して大きく陰極の仕事関数（陰極が多成分の場合には最小のもの）に比して小さいものが望ましい。ただし、エネルギーレベルの差が極端に大きいところは、そこに大きな電子注入障壁が存在することになり、好ましくない。電子注入材料の電子親和力は、陰極の仕事関数あるいは有機発光材料の電子親和力と同程度の大きさであることが好ましい。電子注入材料は、有機物および無機物のどちらでもよい。

【0051】具体例としては、ニトロ置換フルオレノン誘導体、アントラキノジメタン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、チオピランジオキシド誘導体、ナフタレンペリレン等の複素環テトラカルボン酸無水物、カルボジイ

ミド、フレオレニリデンメタン誘導体、アントロン誘導体、オキサジアゾール誘導体、特開昭59-194393号公報において発光層の材料として開示されている一連の電子伝達性化合物、オキサジアゾール環の酸素原子がイオウ原子に置換したチアゾール誘導体、電子吸引基として知られているキノキサリン環を有したキノキサリン誘導体、8-キノリノール誘導体の金属錯体（例えば

トリス（8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5, 7-ジブromo-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（2-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウムおよびビス（8-キノリノール）亜鉛等や、これらの金属錯体の中心金属がIn, Mg, Cu, Ca, Sn, GaまたはPbに置き代わった金属錯体等）、メタルフリーもしくはメタルフタロシアニンまたはこれらの末端がアルキル基、スルホン基等で置換されているもの、有機発光材料として示した前述のジスチリルピラジン誘導体、n型-Siやn型-SiC等の無機半導体等が挙げられる。

【0052】電子注入層は、上述した電子注入材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化することにより形成することができる。電子注入層の膜厚は特に制限されないが、通常は5nm～5μmである。この電子注入層は、電子注入材料の1種または2種以上からなる一層構造であってもよいし、同一組成または異種組成の複数層からなる複層構造であってもよい。

【0053】以上、陰極以外の各層の材料およびその形成方法について詳述したが、基板以外の各層の形成にあたって前述した陰極形成用の真空蒸着装置を用いれば、この真空蒸着装置だけによって有機EL素子を形成することができるので、設備の簡略化や生産時間の短縮を図るうえで有利である。その際、各層の形成をそれぞれ連続的に行う、すなわち、ある層Aの形成後から次の層Bを形成するまでの間に一度も真空を破らずに行うことが好ましい。

【0054】また、一般に、有機EL素子には当該有機EL素子を構成している各層への水分や酸素の侵入を防止するための封止層が設けられるので、本発明の方法は当該封止層を設けるための工程を含んでいてもよい。

【0055】上記の封止層の材料としては、テトラフルオロエチレンと少なくとも1種のモノマーを含むモノマー混合物を共重合させて得られる共重合体、共重合主鎖に環状構造を有する含フッ素共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリユリア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体、吸水率1%以上の吸水

性物質および吸水率0.1%以下の防湿性物質、In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni等の金属、MgO, SiO, SiO₂, Al₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃, TiO₂等の金属酸化物、MgF₂, LiF, AlF₃, CaF₂等の金属フッ化物、パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロポリエーテル等の液状フッ素化炭素および当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたもの等が用いられる。

【0056】上記の材料からなる封止層を形成するにあたっては、真空蒸着法、スピコート法、スパッタリング法、キャスト法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマ重合法（高周波励起イオンプレーティング法）、反応性スパッタリング法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法等を適宜適用することができる。封止層の材料として液状フッ素化炭素や当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたものを用いる場合には、基板上に形成されている有機EL素子（既に別の封止層があってもよい。）の外側に、当該有機EL素子との間に空隙を形成しつつ前記の基板と共同して有機EL素子を覆うハウジング材を設け、前記の基板と前記のハウジング材とによって形成された空間に前記の液状フッ素化炭素や当該液状フッ素化炭素に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させたものを充填することによって封止層を形成することが好ましい。前記のハウジング材としては、吸水率の小さいガラスまたはポリマー（例えば三フッ化塩化エチレン）からなるものが好適に用いられる。ハウジング材を使用する場合には、上述した封止層を設けずに当該ハウジング材のみを設けてもよいし、ハウジング材を設けた後に、当該ハウジング材と前記の基板とによって形成された空間に酸素や水を吸着する吸着材の層を設けるか当該吸着材からなる粒子を分散させてもよい。

【0057】なお、本発明の方法における陰極の形成手法は、難蒸着成分を含有していない陰極を前記の有機物層上に形成する場合にも適用することができる。この場合には、加速電圧を前述のように制御した電子ビーム蒸着法によって任意の陰極成分を蒸着させる。さらに、本発明の方法における陰極の形成手法は、有機EL素子用の前記の有機物層に限らず、種々の有機物上に導電膜を形成するための手法としても好適であり、特に難蒸着成分を含有している導電膜を形成するための手法として好適である。本発明の方法における陰極の形成手法に基づいて有機物上に導電膜を形成した場合には、当該導電膜の形成に起因して前記の有機物が劣化するのを抑制することができる。

【0058】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

(1) 有機EL素子の作製

まず、縦25mm、横75mm、厚さ1.1mmのガラス基板上に膜厚100nmのITO透明電極（陽極に相当）が形成されているもの（以下「陽極付き基板」という。）を用意した。この陽極付き基板を有機溶媒中で超音波洗浄した後、乾燥窒素ガスを吹き付けて、ITO透明電極の表面から有機溶媒を除去した。その後、UV/オゾン洗浄を行って、ITO透明電極の表面から有機物を除去した。

【0059】次に、抵抗加熱方式の蒸発源と中空陰極放電（以下「HCD」と略記する。）方式の蒸発源との両方を具備した高真空蒸着装置を作製し、この高真空蒸着装置を用いて、洗浄後の上記陽極付き基板のITO透明電極上に以下の条件で正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極をこの順で順次積層して、有機EL素子を得た。このとき、正孔注入層の形成から陰極の形成まで途中真空を破ることなく、1回の真空引きで有機EL素子を作製した。

【0060】まず、正孔注入材料として4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル（以下「NPD」と略記する。）を用い、このNPDを蒸着時真空度 5.0×10^{-5} Pa以下、蒸着速度0.1~0.3nm/秒の条件で蒸着させて、膜厚60nmの正孔注入層を形成した。このとき、上記の陽極付き基板は特に加熱も冷却もしなかった。次いで、有機発光材料としてトリス（8-キノリノール）アルミニウム（以下「Alq」と略記する。）を用い、このAlqを上記した正孔注入層の形成時と同様の条件で蒸着させて、膜厚60nmの発光層を形成した。

【0061】次に、陰極材料としてアルミニウム（Al）およびリチウム（Li）を用い、難蒸着成分であるAlはHCD方式の蒸発源の所定箇所、低仕事関数金属であるLiは抵抗加熱方式の蒸発源の所定箇所にそれぞれ入れ、まず、HCD方式の蒸発源を構成しているHCD電子銃の中空陰極を介して真空槽内にアルゴンガスを導入して、系内の真空度を 1.0×10^{-1} Paとした。その後、HCD方式の蒸発源の陰極-陽極間に200Vの直流電圧を印加して、グロー放電を起こした。HCD方式の蒸発源の陰極-陽極間の電流が15Aに達したときにアルゴンガスの導入量を減少させて系内の圧力を 1.0×10^{-2} Paとし、ホローカソード放電を開始させた。このホローカソード放電が安定するのを確認してから徐々に電流出力を調節してゆき、Alの蒸着速度が水晶振動式膜厚計での測定値で1nm/秒となるようにビーム出力を調節した。このときの加速電圧は40Vであった。また、Alの蒸着速度を安定させている間に抵抗加熱方式の蒸発源も徐々に昇温させてゆき、脱ガスをさせながら、Liの蒸着速度が水晶振動式膜厚計での測定値で0.6nm/分となるように加熱温度を調節した。Alの蒸着速度およびLiの蒸着速度がそれぞれ上

記の値であることを確認した後、HCD方式の蒸発源に具備されているシャッターおよび抵抗加熱方式の蒸発源に具備されているシャッターを同時に開けて発光層上およびその周辺への陰極の製膜を開始し、水晶振動式膜厚計での測定値でAlの蒸着膜厚が150nmとなったところで各シャッターを閉じて、製膜を終了した。陰極の製膜条件を一覧にして表1に示す。

【0062】上述した陰極まで形成することにより、陽極（ITO透明電極）、正孔注入層（NPD層）、発光層（Alq層）および陰極（Al-Li層）が前記のガラス基板上に順次積層されている有機EL素子が得られた。この有機EL素子においては、正孔注入層および発光層が本発明でいう「有機発光材料を含有する発光層を備えた多層構造の有機物層」に相当する。なお、前記の陰極には約0.3wt%のLiが含まれている。

【0063】(2) 有機EL素子の発光試験

上記(1)で得られた有機EL素子の陽極-陰極間に6Vの直流電圧を印加したところ2.56mA/cm²の電流が流れ、輝度78.2cd/m²の緑色の発光が得られた。このときの電力変換効率は1.61lm/Wと高効率であった。また、輝度計（ミノルタ社製のCS-100）の視野内においては無発光点は認められず、発光の均一性は良好であった。これらの結果を一覧にして表1に示す。

【0064】(3) 連続作製

陽極付き基板および蒸着材料の補充をした以外は上記

(1)と全く同じ操作によって計10個の有機EL素子を連続して作製した。2個目以降の有機EL素子作製時の正孔注入層、発光層および陰極の形成は、1個目の有機EL素子作製時と全く同様の条件で行うことができ、各層を高い再現性の下に形成することができた。さらに、得られた有機EL素子の性能（発光特性）は、1個目の有機EL素子と2個目以降の有機EL素子とで大きな差は無く、素子の性能（発光特性）についても高い再現性が得られた。

【0065】実施例2

(1) 有機EL素子の作製

HCD方式の蒸発源に代えて通常の熱電子フィラメントタイプの2kW電子銃を備えた電子ビーム蒸着方式の蒸発源を備えている以外は実施例1で用いたと同じ高真空蒸着装置を用い、陰極を形成するにあたって難蒸着成分であるAlを前記の電子ビーム蒸着法式の蒸発源によって蒸着させた以外は実施例1と同一条件で有機EL素子を作製した。このときのAlの蒸着は、前記の電子銃の加速電圧を2kVとし、エミッション電流をAlの蒸着速度が実施例1と同じになるように調整して行った。また、Liの蒸着速度は実施例1と同じとした。そして、陰極形成時の真空度は 1.0×10^{-4} Paとした。なお、陰極には約0.4wt%のLiが含まれている。

【0066】(2) 有機EL素子の発光試験

上記(1)で得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして発光試験を行った。この結果を表1に併記する。

【0067】(3) 連続作製

陽極付き基板および蒸着材料の補充をした以外は上記

(1)と全く同じ操作によって計10個の有機EL素子を連続して作製したところ、正孔注入層、発光層および陰極の各層を高い再現性の下に形成することができ、かつ、素子の性能(発光特性)についても高い再現性が得られた。

【0068】実施例3

(1) 有機EL素子の作製

Liに代えてCaを用い、かつ、Alを蒸着させる際の加速電圧を表1に示す値とした以外は実施例1と同一条件で有機EL素子を作製した。このときのAlの蒸着速度は実施例1と同じであり、Caの蒸着速度は1nm/分とした。なお、陰極には約1wt%のCaが含まれている。

【0069】(2) 有機EL素子の発光試験

上記(1)で得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして発光試験を行った。この結果を表1に併記する。

【0070】(3) 連続作製

陽極付き基板および蒸着材料の補充をした以外は上記

(1)と全く同じ操作によって計10個の有機EL素子を連続して作製したところ、正孔注入層、発光層および陰極の各層を高い再現性の下に形成することができ、かつ、素子の性能(発光特性)についても高い再現性が得られた。

【0071】実施例4

(1) 有機EL素子の作製

抵抗加熱方式の蒸発源に代えてHCD方式の蒸発源を備えている(したがって、HCD方式の蒸発源を計2基備えている。)以外は実施例1で用いたと同じ高真空蒸着装置を用い、陰極を形成するにあたってLiについてもAlと同様にHCD方式の蒸発源によって蒸着させ、かつ、Alを蒸着させる際の加速電圧およびLiを蒸着させる際の加速電圧をそれぞれ表1に示す値とした以外は実施例1と同一条件で有機EL素子を作製した。このときのAlの蒸着は実施例1と同じとし、Liの蒸着速度は1.2nm/分とした。なお、陰極には約0.5wt%のLiが含まれている。

【0072】(2) 有機EL素子の発光試験

上記(1)で得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして発光試験を行った。この結果を表1に併記する。

【0073】(3) 連続作製

陽極付き基板および蒸着材料の補充をした以外は上記

(1)と全く同じ操作によって計10個の有機EL素子を連続して作製したところ、正孔注入層、発光層および

陰極の各層を高い再現性の下に形成することができ、かつ、素子の性能(発光特性)についても高い再現性が得られた。

【0074】比較例1

HCD方式の蒸発源に代えて抵抗加熱方式の蒸発源(抵抗加熱体はヘリカルコイル型フィラメント)を備えている(したがって、抵抗加熱方式の陰極形成用蒸発源を計2基備えている。)以外は実施例1で用いたと同じ高真空蒸着装置を用い、陰極を形成するにあたって難蒸着成分であるAlについても前記の抵抗加熱方式の蒸発源によって蒸発させた以外は実施例1と同一条件で有機EL素子を作製した。このときのAlおよびLiの各蒸着速度は実施例1と同じとし、陰極形成時の真空度は 1.0×10^{-4} Paとした。

【0075】(2) 有機EL素子の発光試験

上記(1)で得られた有機EL素子について、実施例1と同様にして発光試験を行った。この結果を表1に併記する。

【0076】(3) 連続作製

陽極付き基板および蒸着材料の補充をした以外は上記

(1)と全く同じ操作によって計10個の有機EL素子を連続して作製しようとしたところ、3個目の有機EL素子作製時にAlの蒸着速度が大きく外れ、調整しているうちに蒸発源のフィラメントが断線した。Alを蒸発させるための蒸発源として、タングステン(W)製のボートまたはバスケットからなる抵抗加熱体を備えた抵抗加熱方式のものを試験してみたが、いずれの抵抗加熱体も2~3回の使用で破損し、使用不能となった。また、Alを蒸発させるための蒸発源として窒化硼素(BN)焼結体製のボートからなる抵抗加熱体を備えた抵抗加熱方式のものをを用いた場合でも、連続10個の有機EL素子を安定して作製することはできなかった。

【0077】比較例2

電子ビーム蒸着方式の蒸発源として通常の熱電子フィラメントタイプの5kW電子銃を備えた蒸発源を備えている以外は実施例2で用いたと同じ高真空蒸着装置を用い、陰極を形成するにあたって難蒸着成分であるAlを前記の電子ビーム蒸着法式の蒸発源によって蒸着させ、かつ、陰極形成時の真空度を 1×10^{-4} Paとした以外は実施例1と同一条件で有機EL素子を作製した。このときのAlの蒸着は、前記の電子銃の加速電圧を10kVとし、エミッション電流をAlの蒸着速度が実施例1と同じになるように調整して行った。また、Liの蒸着速度および陰極形成時の真空度は実施例2と同じとした。

【0078】(2) 有機EL素子の発光試験

上記(1)で得られた有機EL素子は、陽極-陰極間に15Vの直流電圧を印加したときに初めて発光を視認できる程度の低効率のものであった。この結果を表1に併記する。再現性確認のため上記(1)と同様にして3個

の有機EL素子を作製し、その発光試験を行ったところ、上記と同じ結果が得られた。

*【0079】

*【表1】

表 1.

	陰 極			有 機 E L 素 子 の 特 性				連続作製の可否
	組 成	蒸着材料の加熱方式	加速電圧	電流密度 #1 (mA/cm ²)	輝 度 (cd/m ²)	変換効率 (lm/W)	発光の均一性	
実施例1	Al-Li	Al; HCD加熱 Li; 抵抗加熱	40V	2.56	78.2	1.60	良	可
実施例2	Al-Li	Al; 電子ビーム加熱 #1 Li; 抵抗加熱	2kV	2.83	69.1	1.28	良	可
実施例3	Al-Ca	Al; HCD加熱 Ca; 抵抗加熱	40V	2.72	76.3	1.47	良	可
実施例4	Al-Li	Al; HCD加熱 Li; HCD加熱	40V 20V	3.87	98.4	1.33	良	可
比較例1	Al-Li	Al; 抵抗加熱 #2 Li; 抵抗加熱	—	3.2	106.0	1.73	良	否
比較例2	Al-Li	Al; 電子ビーム加熱 #3 Li; 抵抗加熱	10kV	—	—	低効率 #5	—	—

*1: 熱電子フィラメントタイプの2kW電子銃を使用。

*2: 抵抗加熱体としてヘリカルコイル型フィラメントを使用。

*3: 熱電子フィラメントタイプの5kW電子銃を使用。

*4: 有機EL素子の陽極-陰極間に6Vの直流電圧を印加したときの電流密度を示す。

*5: 有機EL素子の陽極-陰極間に15Vの直流電圧を印加したときに初めて発光が視認される程度の変換効率であることを示す。

【0080】実施例1～実施例4と比較例1との比較から明らかなように、有機EL素子を1個だけ作製する場合には、各陰極成分を抵抗加熱方式の真空蒸着法によって蒸着させた方が発光特性の高い有機EL素子が得られるが、陰極成分のうちの難蒸着成分（Al）を抵抗加熱方式の真空蒸着法によって蒸着させたものでは有機EL素子を連続して作製することができない。また、実施例2 30と比較例2との比較から明らかなように、陰極成分のうちの難蒸着成分（Al）を電子ビーム蒸着法によって蒸※

※着させるにあたって加速電圧を2kVより高い10kVにすると、得られる有機EL素子の発光特性が大きく低下する。

【0081】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の有機EL素子の製造方法によれば、発光特性に優れた有機EL素子を連続して作製することが可能であり、これにより、発光特性に優れた有機EL素子を安価に提供することが可能になる。

フロントページの続き

(72)発明者 根岸 敏夫

神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地 日本真空
技術株式会社内

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

14448754

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 10158638 A2 980616 <No. of Patents: 001>

PRODUCTION OF ORGANIC EL ELEMENT (English)

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO; ULVAC CORP

Author (Inventor): SHOJI HIROSHI; TAKAHASHI NATSUKI; NEGISHI TOSHIO

IPC: *C09K-011/02; C09K-011/06

CA Abstract No: *129(06)073854Y; 129(06)073854Y

Derwent WPI Acc No: *C 98-393749; C 98-393749

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date
JP 10158638	A2	980616	JP 96325557	A	961205 (BASIC)

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 96325557 A 961205

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application

(11) Publication Number of Patent Application: Hei-10-158638

(43) Date of Publication of Application: June 16, 1998

(51) Int. Cl.⁶

C09K 11/02

11/06

Identification Number

FI

C09K 11/02 A

11/06 Z

Request for Examination: not made

Number of Invention: 4 OL (11 pages in total)

(21) Application Number: Hei-8-325557

(22) Application Date: December 5, 1996

(71) Applicant: 000183646

Idemitsu Kosan Co., Ltd.

1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku,

Tokyo

(71) Applicant: 000231464

Nihon Shinku Gijutsu Kabushiki Kaisha

2500, Hagizono, Chigasaki-shi,

Kanagawa

(72) Inventor: Hiroshi SHOJI

1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi,

Chiba

(72) Inventor: Natsuki TAKAHASHI

c/o Nihon Shinku Gijutsu Kabushiki Kaisha
2500, Hagizono, Chigasaki-shi,
Kanagawa

(74) Agent: Patent Attorney, Shizuo NAKAMURA (others 2)

(54) [Title of the Invention] Method for Producing Organic
EL Device

(57) [Abstract] (Amended)
[Problem]

It is difficult to successively produce organic EL devices each comprising a cathode containing a hardly vapor-depositing component such as aluminum, and a low work function metal such as an alkali metal, or an alkaline earth metal by a resistance heating method or an induction heating vapor deposition method. Although it becomes possible to successively produce such cathodes by an electron beam vapor deposition method or a sputtering method, a light-emitting property of such organic EL device is deteriorated.

[Means for Resolution]

When an organic EL device comprising a substrate, an anode comprising an electrically conductive film, an organic

substance layer having a monolayer constitution or a multilayer constitution comprising a light-emitting layer containing an organic light-emitting material, and a cathode comprising a metal film containing a hardly vapor-depositing component is produced by the steps comprising: forming the anode on the substrate; forming the organic substance layer on this anode; and forming the cathode on this organic substance layer, at least the hardly vapor-depositing component among components of the cathode is allowed to be vapor deposited by an electron beam in which an acceleration voltage is controlled such that, when an accelerated electron is irradiated on a vapor-depositing material, a characteristic X ray is not substantially radiated from the vapor-depositing material to form the cathode.

[Claims]

[Claim 1]

A method for producing an organic EL device being characterized in that, when the organic EL device comprising a substrate, an anode comprising an electrically conductive film, an organic substance layer having a monolayer constitution or a multilayer constitution comprising a light-emitting layer containing an organic light-emitting material, and a cathode comprising a metal film containing a hardly vapor-depositing component is produced by the steps comprising:

forming said anode on said substrate;

forming said organic substance layer on this anode; and
forming said cathode on this organic substance layer,
at least the hard vapor-depositing component among components
of said cathode is allowed to be vapor deposited by an electron
beam vapor deposition method in which an acceleration voltage
of an electron is controlled such that, when an accelerated
electron is irradiated on a vapor-depositing material for the
hardly vapor-depositing component, a characteristic X ray is
not substantially radiated from said vapor-depositing material
to form said cathode.

[Claim 2]

The method as set forth in Claim 1, wherein a metal film
made of multiple components comprises the hardly
vapor-depositing component and an alkali metal and/or an alkali
earth metal as a cathode.

[Claim 3]

The method as set forth in Claim 1 or 2, wherein other
components of a cathode than the hardly vapor-depositing
component is vapor deposited by a vacuum vapor deposition method
of a resistance heating system.

[Claim 4]

The method as set forth in any one of Claims 1 to 3, wherein

the electron beam vapor deposition method is based on a hollow cathode discharge heating system.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to Which the Invention Belongs]

The present invention relates to a method for producing an organic electroluminescence (herein after referred to also as "EL" in short) device.

[0002]

[Prior Art]

An organic EL device ordinarily has a constitution in which an anode comprising a transparent electrically conductive film, an organic substance layer having a monolayer constitution or a multilayer constitution comprising a light-emitting layer containing an organic light-emitting material, and a cathode are laminated on a substrate either in the above-described order or in reverse. When the above-described organic substance layer has a monolayer constitution, the organic substance layer comprises the above described light-emitting layer, while, when the organic substance layer has a multilayer constitution, the organic substance layer is constituted by, for example, a hole-injecting layer/a light-emitting layer, a light-emitting layer/an electron-injecting layer, or a hole injecting-layer/a

light-emitting layer/an electron-injecting layer in the stated order from the side of the anode.

[0003]

In the organic EL device having such constitution as described above, a hole injected into the light-emitting layer from the anode directly or through the hole injection layer, and an electron injected into the light-emitting layer from the cathode directly or through the electron-injection layer recombine with each other, thereby emitting light. As a measure for improving light emission efficiency or a duration of life of the organic EL device based on such light emission mechanism, it has been studied, for example, to select or improve a cathode material.

[0004]

Specifically, it has been studied to improve an electron-injecting property of the cathode by using, for example, an alkali metal or an alkaline earth metal having a work function of less than about 4.0 eV (hereinafter, such metal being referred to also as "low work function metal") as a cathode material, and to aim at stabilization thereof by allowing an electrically conductive metal having a larger work function (hereinafter such metal being referred to also as "stabilizing metal"), such as aluminum (Al), gold (Au), silver (Ag), copper (Cu), zinc

(Zn), lead (Sn), iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), vanadium (V), chromium (Cr), and palladium (Pd) to be contained in the cathode.

[0005]

[Problems that the Invention is to Solve]

When a cathode of an organic EL device is formed, any one of a vacuum vapor deposition method of a resistance heating system, a vacuum vapor deposition method of an RF induction heating system, an electron beam vapor deposition method, and a sputtering method has been employed; however, when the above-described cathode containing a low work function metal and a stabilizing metal is formed by any one of the above-described methods, drawbacks as described below are generated depending on compositions of the cathode.

[0006]

Namely, in the vacuum vapor deposition method of the resistance heating system, a vapor deposition material is allowed to be vaporized by electrically heating the above-described resistance heater, while using a vaporization source comprising the resistance heater in a filament state, a boat state, a basket state or the like made of a high melting-point metal, such as tungsten (W), tantalum (Ta), and molybdenum (Mo); however, among the above-described

stabilizing metals, included are metals (for example, Al, Au, Fe, V, and Pd) which each react with the above-described resistance heater to greatly reduce durability of the resistance heater, resulting in difficulty of successive film forming (hereinafter these metals being referred to also as "hardly vapor-depositing components").

[0007]

Further, in the vacuum vapor deposition method of the RF induction heating system, a vapor deposition material is put in a crucible and, then, the vacuum vapor deposition material is allowed to be vaporized by heating the vapor deposition material together with the crucible; however, when the cathode containing the low work function metal and the above-described stabilizing metal is formed by the vapor deposition method of the above-described RF induction heating system, among the above-described stabilizing metals, included are metals corresponding to the above-described hardly vapor-depositing components (for example, Al, Au, Fe, V, and Pd) (hereinafter, these metals also being referred to as "hardly vapor-depositing component").

[0008]

To contrast, when the electron beam vapor deposition method which uses an electron gun of a high-voltage/high-output

or a low-voltage/high current (in each case, about 4 kV to about 10 kV or more; about 2 A or more) used industrially or the sputtering method is adopted, a successive film forming can be performed even with any one of the above-described hardly vapor-depositing components when they are in a condition of high purity.

[0009]

However, when the cathode containing the low work function metal and the stabilizing metal is formed on the above-described organic substance layer, namely, the organic substance layer having a monolayer constitution or a multilayer constitution comprising the light-emitting layer containing the organic light-emitting material by the above-described electron beam vapor deposition method or the sputtering method, a light-emitting property of the organic EL device to be obtained is greatly inferior to that of the organic EL device in which the cathode having a same composition is formed on the above-described organic substance layer by the vacuum vapor deposition method of the resistance heating system or the RF induction heating system.

[0010]

An object of the present invention is to provide a method for producing an organic EL which is capable of successively

preparing organic EL devices each excellent in a light-emitting property.

[0011]

[Means for Solving the Problems]

The present inventors have conducted an intensive study on a cause which deteriorates a light-emitting property of an organic EL device when an cathode containing a low work function metal and a stabilizing metal is formed on the above-described organic substance layer by a conventional electron beam vapor deposition method and, as a result, reached a conclusion that, in the electron beam vapor deposition method, when an electron which has been accelerated by a high voltage has collided with a vapor-depositing material, a radiation ray such as a secondary electron beam or an X-ray was generated and, then, a fluorescent property of the organic light-emitting material contained in the above-described organic substance layer was lost or reduced by the radiation ray.

[0012]

Further, the present inventors have conducted an intensive study also on a cause which deteriorates the light-emitting property of the organic EL device, when the cathode containing the low work function metal and the stabilizing metal was formed on the above-described organic

substance layer by the sputtering method and, as a result, reached a conclusion that, in the sputtering method, the fluorescent property of the organic light-emitting material contained in the above-described organic substance layer was lost or reduced by a plasma damage, specifically, a high-speed electron beam, a neutral or ionized high-energy atom, particularly, an ultraviolet ray which is likely to interact with an organic compound.

[0013]

The present invention has been achieved based on these findings and a method for producing an organic EL device according to the invention which attains the above-described object is characterized in that, when the organic EL device comprising a substrate, an anode comprising an electrically conductive film, an organic substance layer having a monolayer constitution or a multilayer constitution comprising a light-emitting layer containing an organic light-emitting material, and a cathode comprising a metal film containing a hardly vapor-depositing component is produced by the steps comprising:

forming the above-described anode on the above-described substrate;

forming the above-described organic substance layer on this anode; and

forming the above-described cathode on this organic substance layer, at least the hardly vapor-depositing component among components of the above-described cathode is allowed to be vapor deposited by an electron beam vapor deposition method in which an acceleration voltage of an electron is controlled such that, when an accelerated electron is irradiated on a vapor-depositing material for the hardly vapor-depositing component, a characteristic X ray is not substantially radiated from the above-described vapor-depositing material to form the above-described cathode.

[0014]

[Mode for Carrying Out the Invention]

Hereinafter, preferred embodiments according to the present invention will be described in detail.

Since, as described above, the method for producing the organic EL device according to the invention is maximally characterized in that the cathode comprising the metal film containing the hardly vapor-depositing component is formed on the organic substance layer having a monolayer constitution or a multilayer constitution comprising a light-emitting layer containing an organic light-emitting material by a specified method, first of all, a composition and an electric characteristic of the cathode and a forming method thereof will be described.

[0015]

In the method according to the invention, the cathode to be formed on the above-described organic substance layer may be any one of a metal film made of a single component comprising one type of a hardly vapor-depositing component, a metal film made of multiple components comprising two types or more of hardly vapor-depositing components, and a metal film made of multiple components comprising one or plural types of hardly vapor-depositing components and one or plural types of low work function metals. Therefore, the term "the cathode comprising the metal film containing the hardly vapor-depositing component" used herein is intended to include the cathode comprising the metal film made of a single component and the cathode comprising the metal film made of multiple components.

[0016]

Specific examples of the hardly vapor-depositing components include, as described above, Al, Au, Fe, V, and Pd. On the other hand, specific examples of the low work function metals include lithium (Li), sodium (Na), potassium (K), rubidium (Rb), and cesium (Cs) (these metals being alkali metals); such as calcium (Ca), strontium (Sr), barium (Ba), and magnesium (Mg) (these metals being alkali earth metals); rare earth metals such as ytterbium (Yb), lutetium (Lu),

neodymium (Nd), and thulium (Tm); and indium.

[0017]

Although a composition of the cathode can appropriately be selected depending on required characteristics and the like of the organic EL device to be aimed at, in order to obtain the cathode which is as good as possible in the electron-injecting property, it is particularly preferable that the composition is made of multiple components comprising any one of Al, Au, Fe, V and Pd as a hardly vapor-depositing component and any one of the above-described alkali metals and/or any one of alkali earth metals (Ca, Sr, and Ba) each having a work function of 2.9 eV or less. On this occasion, an entire quantity (inclusive of a case in which the content of any one of the alkali metal and the alkali earth metal is 0; hereinafter, this being applicable in a same manner) of the alkali metal and the alkali earth metal can appropriately be selected in the range of approximately from 0.01 to 10 wt%.

[0018]

In order to easily obtain the cathode which is high in power conversion efficiency, long in device life duration, excellent in a uniform light-emitting property, and small in a voltage increase when driven in a successive constant current, it is preferable that the cathode is formed by the composition

described below. Namely, it is preferable to form the cathode comprising a hardly vapor-depositing component, that is, any one of Al, Au, Fe, V and Pd, and any one of the above-described alkali metals and/or any one of alkali earth metals each having a work function of 2.9 eV or less whereupon an entire quantity of the alkali metal and the alkali earth metal is from 0.5 to 5 at%. When the entire quantity of the alkali metal and the alkali earth metal is less than 0.5 at%, a content of the low work function metal (alkali metal or alkali earth metal) bearing an electron-injecting property is unduly low whereupon the electron-injecting property becomes insufficient and, also, reproducibility of a cathode composition and, accordingly, reproducibility of device performance is liable to be reduced. On the other hand, when an entire quantity of the alkali metal and the above-described alkali earth metal (having a work function of 2.9 eV or less) is more than 5 at%, the quantity of the alkali metal and alkali earth metal which are both active metals becomes unduly large whereupon not only oxidization resistance of the device is liable to be reduced, but also dark spots is increased in number and luminescence uniformity is liable to be reduced.

[0019]

The above-described cathode is sufficient for use so long as it functions as a cathode of an organic EL device, namely,

it has sheet resistance of several hundred Ω /quadrature or less. Further, film thickness of the cathode can appropriately be selected in the range of approximately 10 nm to 1 μ m depending on specific resistance thereof and is preferably in the range of approximately 50 to 200 nm.

[0020]

When the cathode which has been described above is formed, as described above, the hardly vapor-depositing component is allowed to be vapor deposited by the electron beam vapor deposition method in which acceleration voltage of the electron is controlled such that, when an accelerated electron is radiated on the vapor-depositing material for the hardly vapor-depositing component, a characteristic X ray is not substantially radiated from the vapor-depositing material (in a case in which plural types of hardly vapor-depositing components are vapor deposited, respective vaporization sources being used; and hereinafter, this being applicable in a same manner).

[0021]

Now, the acceleration voltage of the electron at which the characteristic X ray is not substantially radiated from the vapor-depositing material when the accelerated electron is irradiated on the vapor-depositing material varies depending

on types of such vapor-depositing materials whereupon, when the vapor-depositing material is Al, the acceleration voltage is approximately 2 kV or less, while when the vapor-depositing material is any one of Au, Fe, V, and Pd, the acceleration voltage is approximately 1 kV or less.

[0022]

It is difficult to form the cathode having a desired composition comprising a metal film made of multiple components by a unitary vapor deposition method. Therefore, when the cathode comprising the metal film made of the multiple components is formed, it is preferable that the hardly vapor-depositing component is vapor deposited by the electron beam method in which the acceleration voltage is controlled as described above, while the low work function metal is vapor deposited by the electron beam vapor deposition method in which the acceleration voltage is controlled in a same manner as in the hardly vapor-depositing component separately from the hardly vapor-depositing component (when multiple types of low work function metals are vapor deposited, respective vaporization sources being employed; hereinafter, this being applicable in a same manner.), or the low work function metal is vapor deposited by the vapor deposition method of the resistance heating system or the RF induction heating system separately from the hardly vapor-depositing component.

[0023]

Since the cathode made of multiple components can be formed by substantially simultaneously vapor depositing respective components (inclusive of a case in which a given component is not vapor deposited temporarily for the purpose of providing it with a concentration gradient.) on a desired position, when the cathode made of the multiple components is formed, it is preferable that a vapor deposition apparatus provided with the number of vaporization sources corresponding to that of types of the components is used.

[0024]

On this occasion, the reason why the acceleration voltage in the electron beam vapor deposition method is controlled "such that, when the accelerated electron is irradiated on the vapor-depositing material, the characteristic X ray is not substantially radiated from the vapor-depositing material" is that, when the characteristic X ray is radiated from the vapor-depositing material at the time of irradiating the accelerated electron on the vapor-depositing material, the light-emitting property of the organic EL device to be obtained is reduced. The cause of such reduction of the light-emitting property is assumed to be that the fluorescence of the organic light-emitting material present in the organic substance layer

which is an undercoat of the cathode is lost or reduced by the above-described characteristic X ray. Therefore, when the cathode is formed on the above-described organic substance layer, it is not preferable that, not only the hardly vapor-depositing material, but also any of other cathode components is vapor deposited by the electron beam vapor deposition method in which, when the accelerated electron is irradiated on the vapor-depositing material, the characteristic X ray is radiated.

[0025]

Any type of the electron beam vapor deposition method is permissible so long as the acceleration voltage is controlled in a manner as described above whereupon examples of such electron beam vapor deposition methods according to the invention include not only an ordinary electron beam vapor deposition method using a low voltage/large current electron gun such as that of a pierce gun type, a small-sized magnetic field deflection type, or a 270° deflection type, but also that of a hollow cathode discharge heating system (hereinafter referred to also as "HCD method" in short).

[0026]

When the cathode components are vapor deposited by the electron beam vapor deposition method in which the acceleration

voltage is controlled in a manner as described above, in order to suppress generation of the radiation ray such as the secondary electron beam, and the X ray when the accelerated electron collides with the vapor-depositing material, it is preferable that the acceleration voltage is allowed to be as low as possible. On the other hand, in order to increase film-forming speed, it is preferable that the acceleration voltage is allowed to be high.

[0027]

When the above-described ordinary electron beam vapor deposition method is applied as an electron beam vapor deposition method, it is preferable that the acceleration voltage is from approximately 0.5 kV to a value at which the characteristic X ray is not substantially radiated, and a beam current is approximately 0.1 to 4 A and it is more preferable that the beam current is approximately 0.1 to 2A. Further, when the above-described HCD method is applied as an electron beam vapor deposition method, it is preferable that the acceleration voltage is from several dozen kV to a value at which the characteristic X ray is not substantially radiated, and the hollow cathode discharge current is approximately several dozen to 300 A, and it is more preferable that the hollow cathode discharge current is approximately several dozen to 200 A. Vapor deposition conditions vary depending on heating systems

of the vapor-depositing material and types of vapor deposition components and can not be defined as a whole; however, vapor deposition of Al according to the HCD method can be performed, for example, in a manner as described below.

[0028]

Firstly, an inside of a vacuum vessel is exhausted to 1.3×10^{-4} Pa or less, and preferably to an order of a first half of 10^{-5} Pa. Next, a discharge gas such as argon (Ar) gas is introduced into the inside of the vacuum vessel through a hollow cathode which is a constituting member of a heating hollow cathode electron gun and a pressure inside the vacuum vessel is allowed to be approximately 1×10^0 to 1×10^{-2} Pa. Subsequently, a direct current (several hundred V) is applied between the hollow cathode and an anode (crucible, water-cooled copper hearth, or the like) to generate a glow discharge between the hollow cathode and the anode. Then, when the current value between the hollow cathode and the anode reaches approximately 15 A, a quantity of the discharge gas to be introduced is reduced, and a hollow cathode discharge is formed by allowing a pressure inside a system to be approximately 1×10^{-2} Pa whereupon the vapor-depositing material is heat-vaporized by this hollow cathode discharge. The vapor depositing speed is set to be preferably approximately 0.1 to 10 nm/second, more preferably 0.3 to 5 nm/second and further preferably 0.5 to 1 nm/second.

Further, it is preferably that a distance between the substrate and the vaporization source is approximately 15 to 50 cm. On this occasion, in order to increase a plasma density inside the hollow cathode, a magnetic field of approximately 100 gauss may be applied to the hollow cathode in which the hollow cathode discharge is generated and a place in the vicinity of the anode. By applying the above-described magnetic field thereto or the like, it becomes possible to allow the hollow cathode discharge to be performed under a high vacuum.

[0029]

In the method according to the invention, when the cathode containing the hardly vapor-depositing component is formed, at least the above-described hardly vapor-depositing component is vapor deposited by the electron beam vapor deposition method whereupon a successive film-forming of the cathode of high purity and, accordingly, a successive forming of organic EL devices becomes possible. And, since, according to the electron beam vapor deposition method in which the acceleration voltage is controlled in a manner as described above, loss or reduction of the fluorescence of the organic light-emitting material contained in the above-described organic substance layer which is the undercoat of the cathode can be suppressed at the time of forming the cathode, it becomes possible to obtain the organic EL device excellent in the light-emitting property. Further,

even when the cathode containing a component other than the hardly vapor-depositing component is formed, since the loss or reduction of the fluorescence of the organic light-emitting material contained in the organic substance layer which is the undercoat of the cathode can be suppressed at the time of forming the cathode by allowing the cathode component other than the hardly vapor-depositing component to be vapor deposited by the electron beam vapor deposition method in which the acceleration voltage is controlled in a manner as described above, or by allowing the cathode component other than the hardly vapor-depositing component to be vapor deposited by the vacuum vapor deposition method of either the resistance heating system or the RF induction heating system, it becomes possible to obtain the organic EL device excellent in the light-emitting property.

[0030]

In the method according to the invention, the organic EL device is produced in a same manner as has conventionally been done except that the cathode is formed in a manner as described above. Although there are various types of layer constitutions of the organic EL device, the method according to the invention can be applied to production of the organic EL devices, having different layer constitutions from one another, in which the cathode is each formed on the organic substance layer having a monolayer constitution or a multilayer

constitution comprising the light-emitting layer containing the organic light-emitting material. In the organic EL device of a type in which the cathode is formed on the organic substance layer having a monolayer constitution or a multilayer constitution comprising the light-emitting layer containing the organic light-emitting material, each layer is ordinarily formed on the substrate whereupon specific examples of the layer constitutions of the organic EL devices include those having laminates in the orders (1) to (4) as described below on the above-described substrate.

[0031]

- (1) anode/light-emitting layer/cathode;
- (2) anode/hole-injecting layer/light-emitting layer/cathode;
- (3) anode/light-emitting layer/electron-injecting layer/cathode; and
- (4) anode/hole-injecting layer/light-emitting layer/electron-injecting layer/cathode.

[0032]

In the organic EL device of the above-described type (1), the light-emitting layer corresponds to the organic substance layer having the monolayer constitution according to the invention; in the organic EL device of the above-described type

(2), the hole-injecting layer and the light-emitting layer correspond to the organic substance layers of the multilayer constitution according to the invention; in the organic EL device of the above-described type (3), the light-emitting layer and the electron-injecting layer correspond to the organic substance layers of the multilayer constitution according to the invention; and, in the organic EL device of the above-described type (4), the hole-injecting layer, the light-emitting layer and the electron-injecting layer correspond to the organic substance layers of the multilayer constitution according to the invention. Hereinafter, a material and a forming method of each layer will be described in detail.

[0033]

(A) Substrate

When the substrate is used as a surface through which light comes out, a transparent substrate is used as the substrate. The transparent substrate is sufficient for use so long as it is formed of a substance having a high transmittance (generally, at least 80%) to light (EL light) emitted from the light-emitting layer. Specific examples thereof include transparent glass such as alkali glass and alkali-free glass, transparent resins such as polyethylene terephthalate, polycarbonate, polyether sulfone, polyether ether ketone, polyvinyl fluoride,

polyacrylate, polypropylene, polyethylene, amorphous polyolefin and a fluorine-containing resin, and quartz in any form of a plate state, sheet state and film state and the like. It can be properly determined depending upon the use of the intended organic EL device what transparent substrate is to be used. When the substrate is not used as a surface through which light comes out, for example, when an organic EL device which emits light through its side face is produced, substrates other than the above-described transparent substrate may be used as a substrate. The substrate on this occasion may either be an inorganic substance or an organic substance.

[0034]

(B) Anode

As for materials for the anode, a large work function metal (for example, 4 eV or more), an alloy, an electrically conductive compound and mixtures thereof are preferably used. Specific examples thereof include a metal such as Au, CuI, ITO, a tin oxide, a zinc oxide, and an electrically conductive transparent material such as In-Zn-O type amorphous oxide film. The anode can be obtained by forming an electrically conductive film comprising the above-described material by, for example, a vacuum vapor deposition method, or a sputtering method. When the above-described substrate is used as a surface through which light (EL light) emitted from the light-emitting layer comes

out, it is preferable that transmittance of the above-described EL light in the anode is 10% or more. Further, a sheet resistance of the anode is preferably several hundred Ω /quadrature or less. Although depending on materials, film thickness of the anode is selected from the range of ordinarily 10 nm to 1 μ m and preferably 10 to 200 nm.

[0035]

(C) Light-emitting layer

A light-emitting layer is ordinarily formed by one type or plural types of organic light-emitting materials whereupon the light-emitting layer is sometimes formed by a mixture of an organic light-emitting material and a hole-injecting material and/or an electron-injecting material to be described below, or a polymer material in which the mixture or the organic light-emitting material is dispersed.

[0036]

So long as the organic light-emitting material for use as material for the light-emitting layer simultaneously has three functions: (a) a function of injecting a charge, that is, the function in which a hole can be injected from the anode or the hole-injecting layer, and an electron can be injected from the cathode or the electron-injecting layer, when an electric field is applied; (b) a function of transportation,

that is, the function in which the injected hole and electron can be moved under the force of an electric field; and (c) a function of emitting light, that is, the function of providing a field where the electron and the hole are recombined with each other to emit light, the above material is not necessarily required to have sufficient performance of each of the above-described functions (a) to (c) in combination. For example, some of materials in which the injection and transportation properties of the hole are larger and excellent than the injection and transportation properties of the electron are suitable as an organic light-emitting material.

[0037]

Examples of the above-described organic light-emitting materials to be usable include fluorescent brighteners such as those of a benzothiazole type, a benzimidazole type, a benzoxazole type, and a styrylbenzene type.

[0038]

Specific examples of the above-described fluorescent brighteners include benzoxazole type fluorescent brighteners such as 2,5-bis(5,7-di-t-pentyl-2-benzoxazolyl)-1,3,4-thiadiazole, 4,4'-bis(5,7-t-pentyl-2-benzoxazolyl)stilbene, 4,4'-bis[5,7-di-(2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl]stilbene,

2,5-bis(5,7-di-t-pentyl-2-benzoxazolyl)thiophene,
 2,5-bis[5- α , α -dimethylbenzyl-2-benzoxazolyl]thiophene,
 2,5-bis[5,7-di-(2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl]-3,4-diphenyl thiophene, 2,5-bis(5-methyl-2-benzoxazolyl)thiophene,
 4,4'-bis(2-benzoxazolyl)biphenyl,
 5-methyl-2-[2-[4-(5-methyl-2-benzoxazolyl)phenyl]vinyl]benzoxazole, and
 2-[2-(4-chlorophenyl)vinyl]naphtho[1,2-d]oxazole;
 benzothiazole type fluorescent brighteners such as
 2,2'-(p-phenylene divinylene)-bisbenzothiazole; and
 benzoimidazole type fluorescent brighteners such as
 2-[2-[4-(2-benzimidazolyl)phenyl]vinyl]benzimidazole and
 2-[2-(4-carboxyphenyl)vinyl]benzimidazole. Further, other
 useful compounds are listed in Chemistry of Synthetic Dyes (1971),
 pp. 628-637 and 640.

[0039]

Further, specific examples of the above-described
 styrylbenzene type compounds include
 1,4-bis(2-methylstyryl)benzene,
 1,4-bis(3-methylstyryl)benzene,
 1,4-bis(4-methylstyryl)benzene, distyrylbenzene,
 1,4-bis(2-ethylstyryl)benzene,
 1,4-bis(3-ethylstyryl)benzene,
 1,4-bis(2-methylstyryl)-2-methylbenzene, and

1,4-bis(2-methylstyryl)-2-ethylbenzene.

[0040]

Further, examples of other organic light-emitting materials to be usable than the above-described fluorescent brighteners and styrylbenzene type compounds include 12-phthaloperinone, 1,4-diphenyl-1,3-butadiene, 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene, a naphthalimide derivative, a perylene derivative, an oxadiazole derivative, an aldazine derivative, a pyraziline derivative, a cyclopentadiene derivative, a pyrrolopyrrole derivative, a styrylamine derivative, a coumarin type compound, polymer compounds described in Published International Patent Application No. WO90/13148 and Appl. Phys. Lett., vol. 58, 18, p.1982 (1991), an aromatic dimethylidine type compound, and a compound represented by the following general formula (I):



(wherein L represents a hydrocarbon having 6 to 24 carbon atoms which contains a phenyl portion;

O-L represents a phenolate ligand;

Q represents a substituted 8-quinolinolate ligand; and

R represents a 8-quinolinolate ring substituent selected so as to sterically hinder the bonding of more than 2 substituted 8-quinolinolate ligands to an aluminum atom).

[0041]

On this occasion, examples of the above-described aromatic dimethylidine type compounds include 1,4-phenylenedimethylidine, 4,4'-phenylenedimethylidine, 2,5-xylylenedimethylidine, 2,6-naphthylenedimethylidine, 1,4-biphenylenedimethylidine, 1,4-p-terephenylenedimethylidine, 4,4'-bis(2,2-di-t-butylphenylvinyl)biphenyl, 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl, and derivatives thereof. Further, specific examples of compounds represented by the above-described general formula (I) include bis(2-methyl-8-quinolinolate)(p-phenylphenolate)aluminum (III), bis(2-methyl-8-quinolinolate)(1-naphtholate)aluminum (III).

[0042]

In addition, a compound obtained by doping the above-described organic light-emitting material, which is allowed to be a host, with a fluorescent dye having an intensity in blue to green, for example, a coumarin type fluorescent dye or a fluorescent dye similar to the above-described host is also favorable as an organic light-emitting material. When the above-described compound is used as the organic light-emitting material, luminescence of blue color to green color (colors of luminescence vary depending on types of dopant)

can be obtained in a highly efficient manner. Specific examples of such hosts as materials for the above-described compounds include an organic light-emitting material having a distyrylarylene skeleton (particularly preferably, for example, 4,4'-bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl). Specific examples of such dopants as materials for the above-described compounds include diphenylaminovinylarylene (particularly preferably, for example, N,N-diphenylaminobiphenylbenzene) and 4,4'-bis[2-[4-(N,N-di-p-tolyl)phenyl]vinyl]biphenyl).

[0043]

As for a method for forming the light-emitting layer by using the above-described organic light-emitting material, a known method such as a vapor deposition method, a spin coating method, a casting method and an LB method can be applied; however, it is preferred to use a method other than a sputtering method. Further, the light-emitting layer is particularly preferably a molecular deposition film. The term "molecular deposition film" used herein is intended to include a thin film formed by depositing a raw material compound in a gaseous state or a film formed by solidifying a material compound in a solution state or in a liquid phase state. This molecular deposition film is ordinarily distinguishable from a thin film formed by the LB method (molecular built-up film) due to differences in aggregation structure and high-order structure and subsequent

functional differences. Further, the light-emitting layer can be also formed by dissolving a binder such as a resin and an organic light-emitting material in a solvent to form a solution and, then, spin-coating the thus-formed solution to form a thin layer. Film thickness of the thus-formed light-emitting layer is not particularly limited, and can be determined as required, while it is ordinarily preferably in the range of 5 nm to 5 μm .

[0044]

(D) Hole-Injecting Layer

A material for a hole-injecting layer to be optionally provided (hereinafter referred to also as "hole-injecting material") is sufficient for use so long as it has capability of injecting a hole or a barrier property against an electron. For example, it can appropriately be selected from among hole-injecting materials conventionally used as an electron photoreceptor, and it preferably has hole mobility of at least $10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$ (electric field intensity: 10^4 to 10^5 V/cm). The hole-injecting material may either be an organic material or an inorganic material.

[0045]

Specific examples thereof include a triazole derivative, an oxadiazole derivative, an imidazole derivative, a polyaryl

alkane derivative, a pyrazoline derivative, a pyrazolone derivative, a phenylenediamine derivative, an arylamine derivative, an amino-substituted chalcone derivative, an oxazole derivative, a styrylanthracene derivative, a fluorenone derivative, a hydrazone derivative, a stilbene derivative, a silazane derivative, polysilane, an aniline type copolymer, an electrically conductive polymeric oligomer (thiophene oligomer in particular), a porphyrin compound, an aromatic tertiary amine compound, a styrylamine compound, the above-described aromatic dimethylidene type compound denoted as an organic light-emitting material, and inorganic semiconductors such as a p-type Si and p-type SiC.

[0046]

As for a hole-injecting material, it is preferred to use a porphyrin compound, an aromatic tertiary amine compound or a styrylamine compound, and it is particularly preferred to use an aromatic tertiary amine compound.

[0047]

Specific examples of the above-described porphyrin compounds include porphine, 1,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine copper (II), 1,10,15,20-tetraphenyl-21H,23H-porphine zinc (II), 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-21H,23H-prophine,

silicone phthalocyanine oxide, aluminum phthalocyanine chloride, phthalocyanine (metal-free), dilithium phthalocyanine, copper tetramethylphthalocyanine, copper phthalocyanine, chromium phthalocyanine, zinc phthalocyanine, lead phthalocyanine, titanium phthalocyanine oxide, magnesium phthalocyanine, and copper octamethylphthalocyanine.

[0048]

Further, specific examples of the above-described aromatic tertiary amine compounds and styrylamine compounds include N,N,N',N'-tetraphenyl-4,4'-diaminophenyl, N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine, 2,2-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)propane, 1,1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)cyclohexane, N,N,N',N'-tetra-p-tolyl-4,4'-diaminobiphenyl, 1,1-bis(4-di-p-tolylaminophenyl)-4-phenylcyclohexane, bis(4-dimethylamino-2-methylphenyl)phenylmethane, bis(4-di-p-tolylaminophenyl)phenylmethane, N,N'-diphenyl-N,N'-di-(4-methoxyphenyl)-4,4'-diaminobiphenyl, N,N,N',N'-tetraphenyl-4,4'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-bis(diphenylamino)quadruphenyl, N,N,N-tri(p-tolyl)amine, 4-(di-p-tolylamino)-4'-[4(di-p-tolylamino)styryl]stilbene, 4-N,N-diphenylamino-(2-diphenylvinyl)benzene, 3-methoxy-4'-N,N-diphenylaminostilbene, N-phenyl carbazole,

a compound having two condensed aromatic rings in a molecule such as 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl, and a compound in which three triphenylamine units are linked in a starburst manner such as 4,4',4''-tris[N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino]triphenylamine.

[0049]

The hole-injecting layer can be produced by forming a thin film from any one of the above-described materials by using a known method such as a vacuum vapor deposition method, a spin coating method, a casting method and an LB method. Although not particularly limited, film thickness of the hole-injecting layer is ordinarily 5 nm to 5 μ m. The hole-injecting layer may have a monolayer constitution comprising one type or plural types of the hole-injecting materials or a multilayer constitution made of plural layers having a same composition or different compositions thereamong.

[0050]

(E) Electron-Injecting Layer

A material (hereinafter referred to also as "electron-injecting material") for an electron-injecting layer to be optionally provided is sufficient for use so long as it has a function of transmitting an electron injected from a

cathode to a light-emitting layer. Ordinarily, desirable is a material in which affinity for the electron is larger than affinity of the organic light-emitting material for the electron and is small compared with a work function of the cathode (a minimum work function when the cathode is made of multiple components). However, in a place in which an energy level difference is extremely large, a barrier against electron injection is present. This feature is not desirable. The affinity of the electron-injecting material for the electron is preferably equivalent to the work function of the cathode or the affinity of the organic light-emitting material for the electron in magnitude. The electron-injecting material may either be an organic material or an inorganic material.

[0051]

Specific examples of such electron-injecting materials include a nitro-substituted fluorenone derivative, an anthraquinodimethane derivative, a diphenylquinone derivative, a thiopyrane dioxide derivative, a heterocyclic tetracarboxylic acid anhydride such as naphthalene perylene, carbodiimide, a fluorenylidene methane derivative, an anthrone derivative, an oxadiazole derivative, a series of electron-transmitting compounds disclosed as a material for a light-emitting layer in JP-A No. 59-194393, a thiazole derivative formed by substituting a sulfur atom for an oxygen

atom of an oxadiazole ring, a quinoxaline derivative having a quinoxaline ring known as an electron-attracting group, a metal complex of 8-quinolinol derivative (for example, tris(8-quinolinol)aluminum, tris(5,7-dichloro-8-quinolinol)aluminum, tris(5,7-dibromo-8-quinolinol)aluminum, tris(2-methyl-8-quinolinol)aluminum, tris(5-methyl-8-quinolinol)aluminum, bis(8-quinolinol)zinc, or a metal complex in which a center metal of any one of the above-described metal complexes is substituted by any one of In, Mg, Cu, Ca, Sn, Ga, and Pb), a metal-free or metal phthalocyanine, a metal-free or metal phthalocyanine having its terminal replaced with an alkyl group, or a sulfone group, the above-described distyrylpyrazine derivative denoted as an organic light-emitting material, and inorganic semiconductor s such as n-type Si and n-type SiC.

[0052]

The electron-injecting layer can be formed by forming a thin film of the above-described electron-injecting material by means of a known method such as a vacuum vapor deposition method, a spin coating method, a casting method or an LB method. Although not particularly limited, film thickness of the electron-injecting layer is ordinarily 5 nm to 5 μ m. The electron-injecting layer may have a monolayer constitution

comprising one type or plural types of the electron-injecting materials or a multilayer constitution having plural layers having a same composition or different compositions thereamong.

[0053]

Materials and production methods for respective layers other than the cathode have been described in detail; accordingly, when the above-described vacuum vapor deposition apparatus for forming the cathode is used at the time of forming respective layers other than the substrate, the organic EL device can be formed only by this vacuum vapor deposition apparatus, thereby being advantageous in aiming at simplifying facilities or shortening production time. At that time, respective layers are formed in a successive manner from one to another. Namely, such formation is preferably performed such that vacuum is not broken at all in the period between the time after a given layer A is formed and the time before a subsequent layer B is formed.

[0054]

Further, since an organic EL device is ordinarily provided with a sealing layer to prevent moisture or oxygen from infiltrating into each layer constituting the organic EL device, the method according to the invention may comprise a step for providing the sealing layer.

[0055]

Specific examples of materials for the sealing layer include a copolymer obtained by copolymerizing a monomer mixture containing tetrafluoroethylene and at least one comonomer, a fluorine-containing copolymer having a cyclic structure in a main chain thereof, polyethylene, polypropylene, polymethyl methacrylate, polyimide, polyurea, polytetrafluoroethylene, polychlorotrifluoroethylene, polydichlorodifluoroethylene, a copolymer of chlorotrifluoroethylene and dichlorodifluoroethylene, a water-absorptive substance having a water absorption of 1% or more, a vapor-barrier substance having a water absorption of 0.1% or less, metals such as In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti and Ni, metal oxides such as MgO, SiO, SiO₂, Al₂O₃, GeO, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃ and TiO₂, metal fluorides such as MgF₂, LiF, AlF₃ and CaF₂, liquid fluorinated carbons such as a perfluoroalkane, a perfluoroamine and a perfluoropolyether, and a dispersion in which an adsorbent to adsorb water or oxygen is dispersed in any one of the liquid fluorinated carbons.

[0056]

When the sealing layer comprising any one of the above-described materials is formed, any one of a vacuum vapor deposition method, a spin coating method, a sputtering method, a casting method, an MBE (molecular-beam epitaxy) method, a

cluster ion beam vapor deposition method, an ion plating method, a plasma polymerization method (RF excited ion plating method), a reactive sputtering method, a plasma CVD method, a laser CVD method, a thermal CVD method and a gas source CVD method can be used as required. When the liquid fluorinated carbon or the dispersion in which an adsorbent to adsorb water or oxygen is dispersed in the liquid fluorinated carbon is used as a material for the sealing layer, the sealing layer is preferably formed by first providing a housing material, which covers an organic EL device in cooperation with a substrate, outside the organic EL device (which may already have another sealing layer) formed on the above-described substrate while forming a space between the organic EL device and the housing material and, then, filling the space formed by the above-described substrate and the above-described housing material with the above-described liquid fluorinated carbon or the above-described dispersion in which the adsorbent to adsorb water or oxygen is dispersed in the above-described liquid fluorinated carbon. As for the above-described housing material, a material comprising glass or a polymer (for example, trifluoroethylene chloride) having small water absorption is advantageously used. In a case in which the housing material is used, the housing material alone may be provided without providing the above-described sealing layer. In another case, after the housing material is provided, a layer of the adsorbent

to adsorb water or oxygen may be provided in the space formed by the housing material and the above substrate, or particles of the above-described adsorbent may be dispersed therein.

[0057]

Further, a technique for forming the cathode in the method according to the invention can be applied also to a case in which the cathode which does not contain a hardly vapor-depositing component is formed on the above-described organic substance layer. In this case, a given cathode component is vapor deposited by the electron beam vapor deposition method in which the acceleration voltage is controlled as described above. Further, the technique in the method according to the invention is advantageous as a technique not only for forming the above-described organic substance layer for the organic EL device but also for forming an electrically conductive film on various types of organic substances, and particularly for forming an electrically conductive film containing the hardly vapor-depositing component. When the electrically conductive film is formed on the organic substance based on the technique for forming the cathode in the method according to the invention, deterioration of the above-described organic substance due to such formation of the electrically conductive film can be suppressed.

[0058]

Hereinafter, embodiments according to the invention will be described.

Example 1

(1) Preparation of Organic EL Device

Firstly, an ITO transparent electrode (corresponding to anode) having a film thickness of 100 nm was formed on a glass substrate having a size of 25 mm long, 75 mm wide and 1.1 mm thick to prepare a substrate having an anode. After the thus-prepared substrate having the anode was treated with ultrasonic cleaning in an organic solvent, a dry nitrogen gas was blown to the resultant substrate having the anode to remove the organic solvent from a surface of the ITO transparent electrode. Thereafter, the resultant substrate having the anode was treated with UV/ozone cleaning to remove the organic substance from the surface of the ITO transparent electrode.

[0059]

Next, a high-vacuum vapor deposition apparatus provided with both of a vaporization source of resistance heating system and a vaporization source of a hollow cathode discharge (hereinafter referred to also as "HCD" in short) system was prepared and, then, by using the thus -prepared high-vacuum vapor deposition apparatus, a hole-injecting layer, a light-emitting

layer, an electron-injecting layer and a cathode were laminated on the ITO transparent electrode of the above-described substrate having the anode which had been subjected to cleaning in the stated order under conditions to be described below to obtain an organic EL device. On this occasion, the organic EL device was prepared by a one-time vacuuming operation, without breaking vacuum during a period of from the time of forming the hole-injecting layer to the time of forming the cathode.

[0060]

Firstly, while using 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (hereinafter referred to also as "NPD" in short) as a hole-injecting material, the NPD was vapor deposited under conditions of a degree of vacuum at the time of vapor deposition of 5.0×10^{-5} Pa or less, and a vapor deposition speed of 0.1 to 0.3 nm/second to form a hole-injecting layer having a film thickness of 60 nm. On this occasion, the above-described substrate having the anode was particularly neither heated nor cooled. Next, while using tris(8-quinolinol)aluminum (hereinafter referred to also as "Alq" in short) as an organic light-emitting material, the Alq was vapor deposited under the same conditions as those at the time of forming the above-described hole-injecting layer to form a light-emitting layer having a film thickness of 60 nm.

[0061]

Subsequently, while using aluminum (Al) and lithium (Li) as cathode materials, Al which is a hardly vapor-depositing component was put in a predetermined place of the vaporization source of the HCD system and Li which is a low work function metal was put in a predetermined place of a vaporization source of resistance heating system and, then, an argon gas was introduced into a vacuum vessel via hollow cathode of an HCD electron gun which constitutes a vaporization source of the HCD system to allow a degree of vacuum inside a system to be 1.0×10^{-1} Pa. Thereafter, a direct current of 200 V was applied between the cathode and anode of the vaporization source of the HCD system to generate glow discharge. When the current between the cathode and anode of the vaporization source of the HCD system reached 15 A, a quantity of the argon gas to be introduced was reduced to allow pressure inside the system to be 1.0×10^{-2} Pa to initiate hollow cathode discharge. After confirming that the hollow cathode discharge became constant, a current output was adjusted in a gradual manner to allow a beam output to be adjusted such that a vapor deposition speed of Al became 1 nm/second as a value measured by a quartz oscillation type thickness meter. Acceleration voltage at that time was 40 V. Further, during a period in which the vapor deposition speed was allowed to be constant, a temperature of the vaporization source of the resistance heating system was

also raised in a gradual manner and, while degassing was performed, a heating temperature was adjusted such that the vapor deposition speed of Li was allowed to be 0.6 nm/minute as a value measured by a quartz oscillation type thickness meter. After confirming that the vapor deposition speed of Al and the vapor deposition speed of Li were in respective above-described values, a shutter provided in the vaporization source of the HCD system and a shutter provided in the vaporization source of the resistance heating system were simultaneously opened to initiate film-forming of cathode on the light-emitting layer and in the vicinity thereof and, when a vapor-deposited film thickness of Al became 150 nm as a value measured by the quartz oscillation type thickness meter, both shutters were closed to terminate film-forming. Film-forming conditions of the cathode are shown in Table 1 as a whole.

[0062]

By performing a forming operation up to the above-described cathode, the organic EL device in which the anode (ITO transparent electrode), the hole-injecting layer (NPD layer), the light-emitting layer (Alq layer) and the cathode (Al-Li layer) were laminated on the above-described glass substrate in the stated order was obtained. In this organic EL device, the hole-injecting layer and the light-emitting layer correspond to the "organic substance layer of multilayer

constitution comprising the light-emitting layer containing the organic light-emitting material" according to the invention. Further, about 0.3 wt% of Li is contained in the above-described cathode.

[0063]

(2) Light-Emission Test of Organic EL Device

When a direct current voltage of 6 V was applied between the anode and the cathode of the organic EL device obtained in (1), a current of 2.56 mA/cm² was flown to obtain a green color luminescence having a luminance of 78.2 cd/m². Power conversion efficiency at that time was as high as 1.61 lm/W. Further, black spots were not noticed in the field of view of a luminance meter (CS-100: trade name; available from Minolta Co., Ltd.) whereupon the luminescence uniformity was good. The results are shown in Table 1 as a whole.

[0064]

(3) Successive Preparation

10 organic EL devices in total were successively prepared in a same operation as in (1) except that additional pieces of the substrates each having an anode and an additional quantity of the vapor-depositing material were supplied. Formation of the hole-injecting layer, the light-emitting layer and the cathode at the time of preparing second and subsequent organic

EL devices was able to be performed under same conditions as those at the time of preparing a first organic EL device, thereby being capable of forming each layer with high reproducibility. Further, performance (light-emitting characteristics) of the thus-prepared organic EL devices had no great differences among the first organic EL device and the second and subsequent organic EL devices whereupon high reproducibility of the performance (light-emitting characteristics) of the devices was able to be also obtained.

[0065]

Example 2

(1) Preparation of Organic EL Device

An organic EL device was prepared by using a same high-vacuum vapor deposition apparatus as used in Example 1 except for being provided with a vaporization source of an electron beam vapor deposition system having a 2 kW electron gun of an ordinary thermionic filament type in place of the vaporization source of the HCD system, under same conditions as in Example 1 except that, when the cathode was formed, Al which is a hardly vapor-depositing material was vapor deposited by using the vaporization source of the above-described electron beam vapor deposition system. Vapor deposition of Al at that time was performed by allowing the acceleration voltage of the above-described electron gun to be 2 kV and emission current

to be adjusted such that the vapor deposition speed of Al became same as in Example 1. Further, the vapor deposition speed of Li was allowed to be same as in Example 1. Still further, a degree of vacuum at the time of forming the cathode was allowed to be 1.0×10^{-4} Pa. Furthermore, about 0.4 wt% of Li is contained in the cathode.

[0066]

(2) Light-emission Test of Organic EL Device

The organic EL device obtained in (1) was subjected to a same light-emission test as in Example 1. The results are concurrently shown in Table 1.

[0067]

(3) Successive Preparation

When 10 organic EL devices in total were prepared successively in a same operation as in (1) except that additional pieces of the substrates each having an anode and an additional quantity of the vapor-depositing material were supplied, each layer of a hole-injecting layer, a light-emitting layer and cathode was able to be formed with high reproducibility and, further, performance (light-emitting characteristics) of each of the devices was obtained with high reproducibility.

[0068]

Example 3

(1) Preparation of Organic EL Device

An organic EL device was prepared in a same manner as in Example 1 except that Ca was used in place of Li and the acceleration voltage at the time of vapor-depositing Al was allowed to be a value as shown in Table 1. The vapor deposition speed of Al at that time was allowed to be same as that in Example 1 and that of Ca to be 1 nm/minute. Further, about 1 wt% of Ca is contained in the cathode.

[0069]

(2) Light-emission Test of Organic EL Device

The organic EL device obtained in (1) was subjected to a same light-emission test as in Example 1. The results are concurrently shown in Table 1.

[0070]

(3) Successive Preparation

When 10 organic EL devices in total were prepared successively in a same operation as in (1) except that additional pieces of the substrates each having an anode and an additional quantity of the vapor-depositing material were supplied, each layer of a hole-injecting layer, a light-emitting layer and cathode was able to be formed with high reproducibility and, further, performance (light-emitting characteristics) of each

of the devices was obtained with high reproducibility.

[0071]

Example 4

(1) Preparation of Organic EL Device

An organic EL device was prepared by using a same high-vacuum vapor deposition apparatus as used in Example 1 except for being provided with vaporization sources of an HCD system (accordingly, two units in total of vaporization sources of the HCD system) in place of the vaporization source of the resistance heating system, under same conditions as in Example 1 except that, when the cathode was formed, Li also was vapor-deposited in a same manner as in Al by using the vaporization source of the HCD system and, further, respective acceleration voltages at the time of vapor-depositing Li and Al were allowed to be values shown in Table 1. Vapor deposition of Al at that time was performed in a same manner as in Example 1, while the vapor deposition speed of Li was allowed to be 1.2 nm/minute. Further, about 0.5 wt% of Li is contained in the cathode.

[0072]

(2) Light-Emission Test of Organic EL Device

The organic EL device obtained in (1) was subjected to a same light-emission test as in Example 1. The results are

concurrently shown in Table 1.

[0073]

(3) Successive Preparation

When 10 organic EL devices in total were prepared successively in a same operation as in (1) except that additional pieces of the substrates each having an anode and an additional quantity of the vapor-depositing material were supplied, each layer of a hole-injecting layer, a light-emitting layer and cathode was able to be formed with high reproducibility and, further, performance (light-emitting characteristics) of each of the devices was obtained with high reproducibility.

[0074]

Comparative Example 1

(1) Preparation of Organic EL Device

An organic EL device was prepared by using a same high-vacuum vapor deposition apparatus as used in Example 1 except for being provided with vaporization sources (resistance heater is of a helical-coil type filament) of a resistance heating system (accordingly, two units in total of vaporization sources of the resistance heating system) in place of the vaporization source of the HCD system, under same conditions as in Example 1 except that, when the cathode was formed, Al which is a hardly vapor-depositing component was also vaporized

by the vaporization source of the above-described resistance heating system. Respective vapor deposition speeds of Al and Li at that time were same as those as in Example 1, and a degree of vacuum at that time was 1.0×10^{-4} Pa.

[0075]

(2) Light-Emission Test of Organic EL Device

The organic EL device obtained in (1) was subjected to a same light-emission test as in Example 1. The results are concurrently shown in Table 1.

[0076]

(3) Successive Preparation

10 organic EL devices in total were prepared successively in a same operation as in (1) except that additional pieces of the substrates each having an anode and an additional quantity of the vapor-depositing material were supplied, whereupon, when a third organic EL device was prepared, the vapor deposition speed of Al was greatly deviated and, while such deviation was being adjusted, filament of the vaporization source was broken. Although the resistance heating system provided with the resistance heater in a boat or basket state made of tungsten (W) was tested, such tested resistance heaters were all broken only after used twice or three times, thereby being unusable. Further, even when the resistance heating system provided with

the resistance heater in the boat state made of a sintered compact of boron nitride (BN) was used as the vaporization source for vaporizing Al, such 10 organic EL devices were unable to be prepared successively.

[0077]

Comparative Example 2

An organic EL device was prepared by using a same high-vacuum vapor deposition apparatus as used in Example 2 except for being provided with a vaporization source having a 5 kW electron gun of an ordinary thermionic filament type as a vaporization source of an electron-beam deposition system, under same conditions as in Example 1 except that, when the cathode was formed, Al which is a hardly vapor-depositing material was vapor deposited by using the vaporization source of the above-described electron beam vapor deposition system and a degree of vacuum at the time of forming the cathode was allowed to be 1.0×10^{-4} Pa. Vapor deposition of Al at that time was performed by allowing the acceleration voltage of the above-described electron gun to be 10 kV and emission current to be adjusted such that the vapor deposition speed of Al became same as in Example 1. Further, the vapor deposition speed of Li and a degree of vacuum at the time of forming the cathode were allowed to be same as in Example 2.

[0078]

(2) Light-Emission Test of Organic EL Device

The organic EL device obtained in (1) had low efficiency to such an extent as that luminescence was able to be visibly admitted only when a direct current voltage of 15 V was applied between the cathode and anode. The results are concurrently shown in Table 1. In order to confirm reproducibility, 3 organic EL devices were prepared in a same manner as in (1) and, then, subjected to a light-emission test, thereby obtaining same results as those described above.

[0079]

[Table 1]

Table 1

	Cathode			Characteristics of organic EL device				Yes or no of successive preparation
	Composition	Heating system of vapor-depositing material	Acceleration voltage	Current density*4 (mA/cm ²)	Luminance (cd/m ²)	Conversion efficiency (lm/W)	Luminescence uniformity	
Example 1	Al-Li	Al; HCD heating	40 V	2.56	78.2	1.60	Good	Yes
		Li; resistance heating	-					
Example 2	Al-Li	Al; electron beam heating*1	2 kV	2.83	69.1	1.28	Good	Yes
		Li; resistance heating	-					
Example 3	Al-Ca	Al; HCD heating	40 V	2.72	76.3	1.47	Good	Yes
		Ca; resistance heating	-					
Example 4	Al-Li	Al; HCD heating	40 V	3.87	98.4	1.33	Good	Yes
		Li; HCD heating	20 V					
Comparative Example 1	Al-Li	Al; resistance heating*2	-	3.2	106.0	1.73	Good	No
		Li; resistance heating	-					
Comparative Example 2	Al-Li	Al; electron beam heating*3	10 kV	-	-	Low efficiency*5	-	-
		Li; resistance heating	-					

- *1: A 2 kW electron gun of a thermoionic filament type was used.
- *2: A helical-coil type filament was used as a resistance heater.
- *3: A 5 kW electron gun of a thermoionic filament type was used.
- *4: Current densities at the time of applying a 6 V direct current voltage between a cathode and an anode of the organic EL device are shown.
- *5: Conversion efficiency to such an extent as that, only when a 15 V direct current voltage was applied between a cathode and a anode of an organic EL device, luminescence was visually admitted is shown.

[0080]

As is apparent from a comparison among Examples 1 to 4 and Comparative Example 1, when only one organic EL device is prepared, the organic EL device having high light-emitting characteristics can be obtained by allowing each cathode component to be vapor deposited by means of the vacuum vapor deposition method of the resistance heating system; however, when the hardly vapor-depositing component (Al) among components of the cathode is vapor deposited by the vacuum vapor deposition method of the resistance heating system, the organic EL devices can not be prepared successively. Further, as is apparent from a comparison between Example 2 and Comparative Example 2, in a case in which the hardly vapor-depositing component (Al) among the components of the cathode is vapor

deposited by the electron beam vapor deposition method, when the acceleration voltage is allowed to be 10 kV which is higher than 2 kV, the light-emitting characteristics to be obtained of the organic EL device are greatly lowered.

[0081]

[Advantage of the Invention]

As has been described above, according to the method for producing the organic EL device of the present invention, it is possible to successively prepare the organic EL devices which are each excellent in light-emitting characteristics and, accordingly, it becomes possible to provide the organic EL device which is excellent in light-emitting characteristics at a low cost.

Continued from page 1

(72) Inventor: Toshio NEGISHI
c/o Nihon Shinku Gijutsu Kabushiki Kaisha
2500, Hagizonon, Chigasaki-shi,
Kanagawa